

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 078**

51 Int. Cl.:

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2015** **PCT/EP2015/056131**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015** **WO15150146**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2015** **E 15711228 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 3126436**

54 Título: **Composición polimérica con poca impresión sensorial olfativa**

30 Prioridad:

02.04.2014 EP 14163186

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2018

73 Titular/es:

SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es:

BERCX, RICK y
KORMELINK, HENDRIK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 676 078 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica con poca impresión sensorial olfativa

La presente invención se refiere a una composición polimérica con poca impresión sensorial olfativa (o poco olor) y a un artículo para automóvil que comprende dicha composición polimérica.

5 El polipropileno es el material de elección para muchas aplicaciones. Por ejemplo, el polipropileno junto con cargas minerales, tales como el talco, se usa en artículos en el interior del automóvil. Dichas composiciones de polipropileno/talco presentan, en general, buena capacidad para ser tratadas y pueden modificarse individualmente. Sin embargo, dichos materiales también deben proporcionar estabilidad a largo plazo frente a impactos medioambientales como degradación oxidativa, manteniendo las propiedades adaptadas de la composición de polipropileno/talco en el nivel deseado. De acuerdo con esto, se añaden antioxidantes para reducir la degradación de las composiciones de polipropileno/talco. Se ha observado que dichos compuestos de polipropileno experimentan mal olor.

10 La solicitud de patente internacional WO2010149549 se refiere a un artículo para interior de automóvil que comprende antioxidantes fenólicos y el uso de inosilicato en dicho artículo. Según este documento el inosilicato resuelve el problema de los artículos del interior del automóvil que comprenden polipropileno heterofásico (H-PPI), talco y antioxidantes fenólicos. La selección específica de inosilicato como sustituto del talco permite mejorar la impresión sensorial olfativa, así como reducir la emisión en el espacio en cabeza de todos los componentes volátiles, en particular de 2-metil-1-propeno, comparado con artículos del interior del automóvil estándar que comprenden talco y antioxidantes fenólicos.

15 La solicitud de patente internacional WO2010149548 se refiere a un compuesto mineral de polipropileno con componentes volátiles reducidos que comprende antioxidantes fenólicos y al uso de inosilicato en composiciones poliméricas. El inosilicato es wollastonita y la composición polimérica comprende adicionalmente antioxidantes de fósforo.

20 La patente europea EP 0611795 describe un procedimiento para la fabricación de partículas expandidas de resina de polipropileno. El procedimiento comprende una etapa de dispersión de partículas poliméricas en agua usando fosfato terciario de calcio como dispersante usado para dispersar el polipropileno. La patente europea EP 0611795 no se refiere a composiciones poliméricas o artículos fabricados de las mismas con poca impresión sensorial olfativa.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica con poco olor.

25 Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición polimérica con poco olor mientras se mantengan las propiedades mecánicas en un nivel aceptable.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un artículo del automóvil fabricado sobre la base de una composición polimérica con poco olor. La presente invención se refiere así a una composición polimérica con poco olor, que comprende un polipropileno y una sal de calcio de ácido fosfórico. Mas en particular la presente invención se refiere a una composición polimérica con poco olor, que comprende polipropileno y de 0,2 % a 0,6 % en peso de una sal de calcio de ácido fosfórico, basado en el peso de la composición polimérica. Más preferiblemente, la presente invención se refiere así a una composición polimérica con poco olor, que comprende un polipropileno y una sal de calcio de ácido fosfórico, en donde en dicha composición polimérica la cantidad de dicha sal de calcio de ácido fosfórico es tal que se logre una impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 de por debajo de 4,0.

30 Sobre la base de la presencia de una sal de calcio de ácido fosfórico en una composición de polipropileno puede conseguirse uno o más de los objetos ya mencionados. VDA 270 es un estándar para determinar el olor de los artículos del automóvil, expedido por Verband der Automobilindustrie e.V. La determinación tiene lugar bajo supervisión de un equipo de al menos tres personas diferentes y el olor se clasifica en varias clasificaciones, es decir, desde nº1 (no perceptible) a nº6 (intolerable). La medición aplicada aquí es VDA 270, octubre de 1992. El resultado de la determinación se indica con precisión de un dígito usando puntos medios, 3,0, 3,5 o 4,0. Este número representa el promedio de las clasificaciones por los miembros del equipo de pruebas.

35 Las realizaciones preferidas de la sal de calcio de ácido fosfórico se eligen del grupo de fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosfato dicálcico (CaHPO_4) y fosfato monocalcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$). Se prefiere fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. El fosfato tricálcico también se conoce como hidroxidofosfato de calcio, ortofosfato de calcio, fosfato tribásico de calcio, hidroxidotrifosfato pentacálcico, fosfato de calcio terciario o diortofosfato tricálcico. Obsérvese que algunos compuestos mencionados anteriormente también pueden describirse en su versión hidratada, tales como $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Preferiblemente, la impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 es a lo sumo 3,5, más preferiblemente a lo sumo 3,0. El límite inferior de la impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 es 1, indicado como «no perceptible».

La cantidad de sal de calcio de ácido fosfórico en la presente composición polimérica está en el intervalo de 0,2 % en

peso a 0,6 % en peso, basado en el peso total de dicha composición polimérica.

La presente composición polimérica puede comprender además componentes adicionales, tales como copolímeros de etileno y alfa-olefina, por ejemplo copolímeros C2-C3, elastómeros, cargas minerales, modificadores de impacto y agentes de refuerzo. elastómeros, cargas minerales, modificador de impacto y agentes de refuerzo. Otros componentes o aditivos adicionales en este campo antioxidantes, antiozonantes, agentes antiestáticos, biocidas, antimicrobianos, agentes antibacterianos, agentes sopladores/espumantes, negro de carbón, retardantes de llama, eliminadores de humo, modificadores de impacto, estabilizantes de luz, tales como compuestos de la clase HALS (estabilizadores de luz de aminas impedidas, por sus siglas en inglés), absorbedores UV, pigmentos, colorantes y plastificantes.

Según una realización de la presente invención, la presente composición polimérica comprende de un 10 % a un 99,9 % en peso de un polipropileno, elegido del grupo de un homopolímero y copolímero de impacto, de un 0 % a un 40 % en peso de un copolímero C2-C3, de un 0 % a un 20 % en peso de un elastómero, de un 0 % a un 50 % en peso de una carga mineral y o agente de refuerzo y de un 0.2 % a un 0,6 % en peso de una sal de calcio de ácido fosfórico, en donde preferiblemente la cantidad de talco como carga mineral está en un intervalo de un 1 % a un 30 % en peso, todos los porcentajes basados en el peso total de dicha composición polimérica.

Según una realización preferida la presente composición polimérica comprende de un 10 % a un 90 % en peso de uno o más polipropilenos, de un 5 % a un 20 % en peso de un elastómero, de un 5 % a un 30 % en peso de talco y de un 0,2 % a un 0,6 % en peso de una sal de calcio de ácido fosfórico, los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición.

Según una realización preferida la presente composición polimérica es una composición de polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga (LGF-PP, en inglés) que comprende fibras de vidrio, en donde el polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga es del tipo LGF-PP de cable recubierto o LGF-PP de calidad pultrusión.

Las composiciones reforzadas con fibra de vidrio larga se preparan en general por un procedimiento de envoltura o recubrimiento de cable, por extrusión con cabezales o varias técnicas de pultrusión. Usando estas tecnologías, se forman hebras de fibra impregnadas o recubiertas; pueden cortarse después en tramos, siendo las bolitas o gránulos así obtenidos adecuados para más tratamiento, es decir, para moldeado por inyección y moldeado por compresión así como para procedimientos de moldeado por extrusión y compresión, en artículos (semi)acabados. Las composiciones de polímero reforzado con fibra de vidrio larga contienen fibras de vidrio que tienen una longitud de al menos 1 mm, con frecuencia al menos 2 mm y típicamente entre 5 mm y 20 mm. Como resultado, las fibras de vidrio en artículos moldeados hechos de composiciones de polímeros reforzados con fibra de vidrio larga son en general de mayor longitud que en artículos hechos de composiciones de fibra de vidrio corta, que dan como resultado mejores propiedades mecánicas.

En un procedimiento de pultrusión, se extiende un haz de filamentos de vidrio continuos en filamentos individuales y se estiran por una boquilla de impregnación, en que se inyecta el termoplástico fundido, con el objeto de humedecer e impregnar completamente cada filamento con el termoplástico fundido. Finalmente, se trocea la hebra en segmentos de la longitud deseada. Las fibras de vidrio están en general paralelas entre sí en el segmento, estando rodeada de manera individual cada fibra por el termoplástico.

El procedimiento de envoltura o recubrimiento de cable se realiza sin humedecer las fibras de manera individual con termoplástico, pero formando una envoltura externa continua de un material termoplástico alrededor de la superficie de la hebra multifilamento continua. La hebra continua envuelta se corta en bolitas o gránulos de la longitud deseada, por ejemplo, para aproximadamente 12 mm de longitud, en que las fibras están en general paralelas entre sí y tienen la misma longitud que las bolitas o los gránulos. Las bolitas se suministran además a una máquina para moldeo por inyección o moldeo por compresión y durante esta etapa de moldeo se dispersan las fibras de vidrio en el polímero termoplástico y se conforman en artículos (semi)acabados moldeados. Para facilitar una dispersión apropiada de las fibras de vidrio, puede tratarse la hebra continua con una composición de recubrimiento o de impregnación antes de aplicar una envoltura de polímero termoplástico.

El polímero termoplástico usado en el procedimiento de envoltura es un polipropileno cristalino, como un homopolímero de propileno, un copolímero aleatorio o un denominado copolímero heterofásico de propileno y etileno y/u otra alfa-olefina. Como se mencionó anteriormente, el polímero termoplástico puede contener además uno o más aditivos habituales, como estabilizantes, agentes auxiliares de elaboración, modificadores de impacto, retardantes de llama, eliminadores de ácido, cargas inorgánicas, colorantes o componentes que mejoren más las propiedades del compuesto reforzado, como los compuestos que mejoran la unión interfacial entre polímero y filamentos de vidrio. Un ejemplo de los últimos compuestos es una poliolefina funcionalizada, como un polipropileno maleado, en el caso de que el termoplástico sea un polipropileno.

La presente invención se refiere además al uso de una sal de calcio de ácido fosfórico en una composición polimérica que comprende polipropileno para lograr una impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 de a lo sumo 4,0.

Según una realización del presente uso la sal de calcio de ácido fosfórico se elige preferiblemente del grupo de fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosfato dicálcico (CaHPO_4) y fosfato monocalcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), preferiblemente fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Obsérvese que algunos compuestos ya mencionados también pueden describirse en su versión hidratada, tal como $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- 5 Según otra realización del presente uso la sal de calcio de ácido fosfórico está presente en una cantidad de un 0,1 % en peso a un 0,6 % en peso, basado en el peso total de dicha composición polimérica.

Además, la presente invención se refiere a un artículo del interior del automóvil que comprende la presente composición polimérica.

- 10 La presente invención se refiere en general a artículos preparados por moldeado por inyección o moldeado por compresión de la composición según la invención. Preferiblemente, estos artículos no son expandidos, es decir, los artículos no son espumados. En este sentido, la composición de la presente invención no contiene un agente espumante físico o químico.

- 15 Los artículos del interior del automóvil preferidos que comprenden la presente composición polimérica se eligen del grupo de salpicaderos, soportes para salpicadero, revestimientos de puertas, accesorios para puertas, reposabrazos, revestimiento de columnas, revestimiento de asientos, revestimiento de maleteros y tapicerías, partes usadas en instrumentos de calefacción, ventilación y/o climatización.

También pueden fabricarse parachoques, revestimiento y embellecedores de la presente composición de polipropileno.

La invención se aclarará más con referencia a los siguientes experimentos no limitantes.

20 Experimentos

- 25 Se prepararon diferentes composiciones de polipropileno según la lista de componentes mencionados en la tabla 1 y la tabla 2. Las composiciones de la tabla 1 se basan en copolímero de propileno SABIC PP 612. A una cantidad de aproximadamente un 65 % en peso de polipropileno se añadió un polietileno (6 % en peso) y un elastómero de etileno (8 % en peso) para formar una cantidad total de un 14 % en peso. Los aditivos están constituidos por antioxidantes y estabilizantes comunes en la técnica. Las variaciones en la cantidad de TCP-SF (fosfato de calcio) se corrigieron por la cantidad de polipropileno. Todas las cantidades son en % en peso basado en el peso de la composición polimérica. La nota de VDA 270 C3 es la impresión sensorial olfativa. Las notas individuales del equipo de pruebas también se proporcionan en la presente memoria.

Tabla 1

	Ref. (1)	Ref. (2)	E1	E2	E2	E3	E4	E5	E6
TCP-SF	0	0	0,1	0,2	0,5	0,5	0,75	1	2
SABIC PP 612	65,05	65,05	64,95	64,85	64,55	64,55	64,30	64,05	63,05
PE y cauchos	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Talco	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Aditivos	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Nota VDA270 C3	4	4	4	3,5	3	3,5	3,5	3,5	4
Notas individuales VDA270 C3	4,0	4,0	4,0	3,0	3,5	3,5	3,5	3,5	4,0
	4,5	4,0	4,5	4,0	3,0	3,5	3,5	3,5	4,0
	4,0	4,0	4,5	4,0	3,0	3,5	3,5	3,5	4,0

	Ref. (1)	Ref. (2)	E1	E2	E2	E3	E4	E5	E6
	3,5	4,0	3,5	3,5	3,0	3,5	4,0	4,0	4,0
	4,0	4,5	4,0	3,5	3,5	3,5	4,0	4,0	4,0
Promedio VDA 270 C3	4,0	4,1	4,1	3,6	3,2	3,5	3,7	3,7	4,0

La tabla 2 muestra experimentos similares basados en copolímero de propileno SABIC PP 513 en un compuesto de una composición un tanto más compleja. De nuevo el peso de TCP-SF se corrige solo por la cantidad de polipropileno (PP513). Todas las cantidades son en % en peso basado en el peso de la composición polimérica.

5 **Tabla 2**

	Ref.	E7	E8	E9	E10	E11	E12
TCP-SF	0	0,1	0,2	0,5	0,75	1	2
SABIC PP 513	46,85	46,75	46,65	46,35	46,1	45,85	44,85
SABIC PP 612	15	15	15	15	15	15	15
SABIC PP 95610	10	10	10	10	10	10	10
PE y cauchos	16	16	16	16	16	16	16
talco	10	10	10	10	10	10	10
Aditivos	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15
Nota VDA270 C3	4	3,5	3,5	3	4,5	4	4
Notas individuales VDA270 C3	4,0	3,5	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0
	4,5	3,5	3,0	3,0	4,5	4,0	4,0
	4,0	4,0	3,5	3,0	4,5	4,5	4,0
	4,0	3,0	3,5	3,5	5,0	4,0	3,5
	4,0	3,0	3,5	3,0	5,0	4,0	4,0
Promedio VDA 270 C3	4,1	3,4	3,3	3,1	4,6	4,1	3,9

Esta tabla 2 muestra que el ejemplo E10 presenta una nota de VDA 270 C3 relativamente alta. Los presentes autores creen que este valor es un valor atípico, la causa exacta por la que no pudo establecerse.

Los ejemplos E1, E4-E7, E11 y E12 son ejemplos comparativos.

10 La sal de calcio de ácido fosfórico usada en todos los ejemplos es fosfato tricálcico TCP SF, suministrado por

5 Budenheim. La impresión sensorial olfativa (olor) se proporciona basándose en la determinación según VDA 270 C3 (1992) que significa que el tamaño de la muestra (Probekörpermenge) es según la variante C, que significa $50 \text{ cm}^3 \pm 5 \text{ cm}^3$ (para un recipiente de 1 litro) o $150 \text{ cm}^3 \pm 15 \text{ cm}^3$ (para un recipiente de 3 litros) y en donde se lleva a cabo la prueba según la variante 3, que significa a una temperatura de $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durante un tiempo (Lagerdauer) de 2 h $\pm$ 10 min. Se usó un equipo de pruebas de cinco personas, se han proporcionado las notas individuales. La nota VDA 270 C3 se expresa en puntos medios, siguiendo los requerimientos de este estándar. Para el fin de análisis se ha proporcionado también un promedio numérico, que no se ajusta estrictamente al estándar.

Los datos experimentales soportan el hallazgo de que la sensación olfativa (olor) de una composición de polipropileno mejora por adición de una sal de calcio de ácido fosfórico.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica con poca impresión sensorial olfativa que comprende un polipropileno y desde un 0,2 % a un 0,6 % en peso de una sal de calcio de ácido fosfórico, basado en el peso de la composición polimérica.
- 5 2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde en dicha composición polimérica la cantidad de dicha sal de calcio de ácido fosfórico es tal que se logra una impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 de a lo sumo 4,0.
3. Composición polimérica según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha sal de calcio de ácido fosfórico se elige del grupo de fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosfato dicálcico (CaHPO_4) y fosfato monocalcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), preferiblemente fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 10 4. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más cualesquiera de copolímeros C2-C3, elastómeros, cargas minerales, modificador de impacto y agentes de refuerzo.
- 15 5. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de un 10 % a un 99,9 % en peso de un polipropileno, seleccionado del grupo de un homopolímero de propileno y copolímero de impacto de propileno, de un 0 % a un 40 % en peso de un copolímero C2-C3, de un 0 % a un 20 % en peso de un elastómero, de un 0 % a un 50 % en peso de una carga mineral y/o agente de refuerzo y de un 0,2 % a un 0,6 % en peso de dicha sal metálica de ácido fosfórico, en donde preferiblemente la cantidad de talco como carga mineral está en un intervalo de un 1 % a un 30 % en peso, todos los porcentajes basados en el peso total de dicha composición polimérica.
- 20 6. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha sal de calcio de ácido fosfórico está presente en una cantidad de un 0,25 % en peso a un 0,6 % en peso, basado en el peso total de dicha composición polimérica.
- 25 7. Composición polimérica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición polimérica es una composición de polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga (LGF-PP) que comprende fibras de vidrio.
8. Composición polimérica según la reivindicación 6, en donde dicho polipropileno reforzado con fibra de vidrio larga es del tipo LGF-PP de cable recubierto o LGF-PP de calidad pultrusión.
9. Uso de una sal de calcio de ácido fosfórico en una composición polimérica que comprende polipropileno para lograr una impresión sensorial olfativa medida según VDA 270 de a lo sumo 4,0.
- 30 10. Uso según la reivindicación 9, en donde dicha sal de calcio de ácido fosfórico se elige del grupo de fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosfato dicálcico (CaHPO_4) y fosfato monocalcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), preferiblemente fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 35 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en donde dicha sal de calcio de ácido fosfórico está presente en una cantidad desde un 0,25 % en peso a un 0,6 % en peso, basado en el peso total de dicha composición polimérica.
12. Artículo de interior del automóvil que comprende una composición polimérica según una o más cualesquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 40 13. Artículo de interior del automóvil según la reivindicación 12, en donde dicho artículo se elige del grupo de: salpicaderos, soportes para salpicadero, revestimientos de puertas, accesorios para puertas, reposabrazos, revestimiento de columnas, revestimiento de asientos, revestimiento de maleteros, tapicerías y partes usadas en instrumentos de calefacción, ventilación y/o climatización.