



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 030**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05760659 .2**
96 Fecha de presentación : **18.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1789489**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Composición de poliolefinas termoplásticas.**

30 Prioridad: **31.08.2004 EP 04104162**
02.09.2004 US 606783 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2011

73 Titular/es: **BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L.**
Intellectual Property Via Pergolesi 25
20124 Milano, IT

72 Inventor/es: **Zucchelli, Ugo y**
Vianello, Monica

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

Composición de poliolefinas termoplásticas

DESCRIPCIÓN

5 Este invento se refiere a composiciones poliméricas termoplásticas, al procedimiento para su preparación y a artículos termoformados obtenidos con estas.

 Los materiales poliolefínicos termoplásticos (TPOs) son mezclas de fusión o reactor de materiales pliolefínicos y
10 elastómeros no reticulados. Debido a su termoformabilidad, tacto blando, resistencia al calor y UV, los TPOs encuentran empleo en el campo del automóvil, especialmente en el adorno interior, tal como paneles de instrumentos, paneles de puertas y cubriciones de paneles de instrumentos.

15 El procedimiento para producir atavios interiores normalmente implica por lo menos una primera etapa de extrusión o calandrado de la lámina o film de TPO y una segunda etapa de repujado de a lámina extruída o calandrada para producir una superficie "granulada". A continuación,
20 las láminas o films repujados se forman para obtener el artículo final, normalmente mediante termoformado o mediante moldeo por inyección de baja presión. En el termoformado la lámina repujada se calienta hasta que se vuelve blanda y flexible; cuando se ha producido suficiente blandura se
25 aplica vacío o presión y se fuerza la lámina en el molde (termoformado negativo) o se fuerza el molde en la lámina antes de aplicarse vacío o presión (termoformado positivo).

-2-

El mayor inconveniente de las láminas de TPO es su pobre capacidad de conservar el grano repujado después del termoformado positivo.

Las composiciones de poliolefina utilizadas para
5 obtener láminas repujadas con retención de grano mejorada se describen en la EP 844 279. Estas composiciones de poliolefina contienen un material de polímero de propileno y un elastómero de olefina termoplástica reticulado (TPE). El TPE se prepara adicionando un sistema de curado de peróxido
10 que comprende un peróxido orgánico y un agente reticulante para el elastómero y sometiendo la mezcla a condiciones de curado.

De conformidad con la patente estadounidense 6.162.872 las láminas repujadas que tienen retención de grano mejorada
15 pueden obtenerse de una composición poliolefínica que contiene un material de polímero de propileno, un elastómero de poliolefina termoplástica parcialmente reticulado (TPE) y polietileno cristalino. Las composiciones de poliolefina descritas en la patente antes citada están dotadas de
20 problemas de fluidez debido a la presencia de peróxidos sin reaccionar.

En la patente estadounidense 6.207.761 se describen mezclas de fusión de ionómero/caucho/poliolefina, que exhiben una apreciable pérdida en retención de grano después
25 de termoformado según una inspección visual pero tienen pobre resistencia al rayado. Estas mezclas comprenden un ionómero termoplástico, un reticulado o un caucho de acrilonitrilo y un polímero termoplástico.

La JP 6-287223 describe un método de fabricación de composiciones de ionómero en donde se suministra una extrusora de tornillo copolímero de etileno/ácido carboxílico insaturado, polímero olefínico y compuesto metálico. La reacción se lleva a cabo mediante amasado a temperatura en la que se funde cada polímero. El polímero olefínico puede ser HDPE, LDPE, LLDPE, polipropileno, poli-1-buteno, poli-4-metil-1-penteno, 1,2-polibutadieno, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímero de etileno/acrilato, copolímero de etileno/éster de ácido metacrílico. El documento silencia las propiedades físicas de las mezclas de poliolefina así obtenidas.

La EP-A-1544245 describe una composición polimérica exenta de halógeno de retardo de llama que comprende 5-40 % en peso de un copolímero de etileno polar, 4-40% en peso de un polímero de polipropileno, y 20-40 % en peso de un relleno inorgánico que es un compuesto de un metal del grupo IIA de la Tabla Periódica de Elementos excluyendo hidróxidos y compuestos hidratos. Se prefieren los óxidos o carbonatos de magnesio y calcio. Este documento no describe cantidades de rellenos inorgánicos de menos del 20% en peso de la composición.

Sin embargo existe todavía la necesidad de composiciones de polímero termoformable que muestren alta retención de grano del patrón repujado, particularmente cuando se moldean con termoformado positivo, que tenga resistencia al rayado mejorada y que muestre contemporáneamente buena resistencia al impacto y rigidez.

El presente invento proporciona una composición de poliolefina termoplástica que comprende:

- (1) 35-60% en peso, de preferencia 40-50% en peso de un polímero de propileno heterofásico;
- 5 (2) 30-45% en peso, de preferencia 35-45% en peso, de un copolímero de etileno con un comonómero elegido del grupo constituido por ácidos carboxílicos α,β -insaturados, éster de alquilo C_{1-8} de un ácido carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} y sus mezclas; y
- 10 (3) 4-12% en peso, de preferencia 7-12% en peso de un compuesto metálico elegido del grupo constituido por acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y sus mezclas.

En una primera modalidad el polímero de propileno heterofásica (1) puede ser una composición poliolefínica que comprende:

- (A) 8-25% en peso de una fracción de polímero cristalina elegida del grupo constituido por:
 - (i) un homopolímero de propileno y
 - 20 (ii) un copolímero de propileno y por lo menos una alfa-olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C_{2-8} , conteniendo dicho copolímero por lo menos 85% en peso de unidades de propileno; y
- 25 (B) 75-92 % en peso de una fracción elastomérica que comprende:
 - (a) un primer copolímero elastomérico de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula $CH_2=CHR$,

-5-

en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C₂₋₈ conteniendo opcionalmente 0,5-5% en peso de un dieno, conteniendo dicho primer copolímero elastomérico 15-32% en peso de alfa-olefina; y

- 5 (b) un segundo copolímero elastomérico de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula CH₂=CHR, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C₂₋₈, conteniendo opcionalmente 0,5-5% en peso de un dieno, conteniendo dicho segundo copolímero elastomérico 32-45% en peso, y teniendo solubilidad en
- 10 xileno a temperatura ambiente superior al 80% en peso;

estando comprendida la relación (a)/(b) entre 1:5 y 5:1.

Por "copolímero cristalino" se entiende aquí un

15 polímero que tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente inferior a 20% en peso. Por "temperatura ambiente" se entiende una temperatura de alrededor de 25°C. La solubilidad en xileno se determina de conformidad con el método siguiente: 2,5 g de polímero se disuelven en 250 ml

20 de o-xileno bajo agitación a 135°C durante 30 minutos, luego se enfría la solución hasta 25°C y después de 30 minutos se filtra el polímero insoluble. La solución resultante se evapora en flujo de nitrógeno y se seca el residuo y pesa para determinar el porcentaje de polímero soluble.

25 El polímero cristalino (A)(i) es un homopolímero de propileno que tiene solubilidad en xileno a temperatura ambiente inferior al 20% en peso, de preferencia inferior al 10% en peso y aún mas preferentemente inferior al 5% en

-6-

peso. El polímero cristalino (A)(ii) es un copolímero de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C_{2-8} , conteniendo por lo menos 85% en peso, de preferencia por lo menos 90% en peso, de unidades de propileno y tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente inferior al 20% en peso, de preferencia inferior al 15% en peso, aún mas preferentemente inferior al 8% en peso. Dicha alfa-olefina es de preferencia etileno, buteno-1, penteno-1, 4-
10 metilpenteno, hexeno-1, octeno-1 o sus combinaciones, y aún mas preferentemente el polímero cristalino de propileno A(ii) es un copolímero de propileno y etileno.

La fracción elastomérica (B) comprende un primer copolímero elastomérico (a) y un segundo copolímero
15 elastomérico (b). Por "elastomérico" se entiende aquí un polímero que tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente superior al 50% en peso. El primer copolímero elastomérico (a) es un copolímero de propileno con por lo menos una alfa olefina de $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H o un
20 alquilo lineal o ramificado C_{2-8} , conteniendo opcionalmente 0,5 a 5% en peso de un dieno. Dicha alfa-olefina es de preferencia etileno, buteno-1, hexeno-1 u octeno-1, y aún mas preferentemente es etileno. El contenido de alfa-olefina oscila entre 15 y 32% en peso, de preferencia entre 25 y 30%
25 en peso. El copolímero elastomérico (a) tiene una solubilidad en xileno a temperatura ambiente superior al 50% en peso, de preferencia superior al 70% en peso, y aún mas preferentemente superior al 80%; la viscosidad intrínseca de

la fracción soluble en xileno oscila, de preferencia, entre 3,0 y 5,0 dl/g, mas preferentemente entre 3,5 y 4,5 dl/g, y aún mas preferentemente entre 3,8 y 4,3 dl/g. La segunda fracción de copolímero elastomérico (b) es un copolímero de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C_{2-8} , conteniendo opcionalmente 0,5 a 5% en peso de un dieno; dicha alfa-olefina es de preferencia etileno, buteno-1, hexeno-1 u octeno-1, y aún mas preferentemente es etileno.

El contenido de alfa-olefina es superior al 32% en peso hasta el 45% en peso y de preferencia oscila entre 35 y 40% en peso. El copolímero elastomérico (b) tiene solubilidad en xileno a temperatura ambiente superior al 80% en peso, de preferencia superior al 85% en peso, y la viscosidad intrínseca de la fracción soluble en xileno oscila de preferencia entre 4,0 y 6,5 dl/g, de preferencia entre 4,5 y 6,0, y mas preferentemente entre 5,0 y 5,7 dl/g.

La viscosidad intrínseca se determina en tetrahidronaftaleno a 135°C.

El dieno presente opcionalmente en las fracciones (a) y (b) del componente (B) es un dieno conjugado o no conjugado, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etiliden-norborneno-1. El dieno, de estar presente, está contenido en una cantidad entre 0,5 y 5% en peso, con respecto a peso de la fracción (B).

Mas preferentemente el polímero de propileno termofásico (1) comprende de 10 a 20% en peso, en particular de preferencia de 12 a 18% en peso del componente (A) y de

80 a 90% en peso, en particular de preferencia de 82 a 88% en peso, del componente (B).

En una segunda modalidad el polímero de propileno heterofásico (1) es una composición de poliolefina que
5 comprende:

(A) 10-50% en peso de una fracción de polímero cristalina elegida del grupo constituido por:

- (i) un homopolímero de propileno y
- (ii) un copolímero de propileno y por lo menos una alfa-
10 olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado, conteniendo dicho copolímero por lo menos 85% en peso de unidades de propileno; y

(B) 50-90% en peso de un copolímero de etileno que
15 comprende:

- (iii) 0-20% en peso de una fracción cristalina de un copolí-
mero de etileno con por lo menos una alfa olefina de
fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alquilo
 C_{1-8} , conteniendo, opcionalmente,
20 una cantidad menor de un dieno; y
- (iv) 80-100% en peso de una fracción elastomérica de un co-
polímero de etileno con por lo menos una alfa olefina
de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alqui-
lo C_{1-8} , conteniendo opcionalmente, una cantidad menor
25 de un dieno, y conteniendo menos del 40% en peso de unidades de etileno.

La fracción de polímero cristalino (A) de la segunda modalidad preferida es igual como se ha descrito anteriormente.

La fracción cristalina B(iii) del polímero de propileno
5 heterofásico, de estar presente, es un copolímero de etileno con por lo menos una alfa olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alquilo lineal o ramificado C_{1-8} , siendo dicha alfa-olefina, de preferencia, propileno, buteno-1, hexeno-1 u octeno-1, siendo aún mas prefe-
10 rentemente propileno. La fracción cristalina B(iii) tiene una solubilidad en xileno inferior a 20% en peso y de preferencia es insoluble en xileno a temperatura ambiente.

La fracción elastomérica B(iv) es un copolímero de etileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula
15 $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alquilo lineal o ramificado C_{1-8} , siendo de preferencia dicha alfa-olefina, propileno, buteno-1, hexeno-1 u octeno-1, siendo aún mas preferentemente, propileno. La fracción elastomérica B(iv) contiene menos del 40% en peso de etileno, de preferencia
20 20-38% en peso, mas preferentemente 25-38% en peso y tiene solubilidad en xileno superior al 50% en peso, de preferencia es completamente soluble en xileno a temperatura ambiente.

La cantidad total de etileno copolimerizado en la
25 fracción B es de preferencia del 15% al 35% en peso.

El dieno presente, opcionalmente, en la fracción B(iii) y B(iv) es un dieno conjugado o no conjugado, tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y etiliden-

norborneno-1. El dieno, cuando está presente, está contenido en una cantidad de 0,5 al 10% en peso, con respecto al peso de la fracción (B).

Los polímeros de propileno heterofásicos apropiados como componente (1) para las composiciones termoplásticas del invento se preparan, de preferencia, mediante polimerización secuencial en por lo menos dos etapas, conduciéndose cada etapa de polimerización subsiguiente en presencia del material polimérico formado en la reacción de polimerización inmediatamente precedente, en donde la fracción de polímero cristalina (A) se prepara en por lo menos una primera etapa, y la fracción elastomérica o de copolímero de etileno (B) se prepara en por lo menos una segunda etapa. Las etapas de polimerización pueden llevarse a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta y/o metaloceno. De preferencia todas las etapas de polimerización se llevan a cabo en presencia de un catalizador Ziegler-Natta que comprende un compuesto de trialkilaluminio, opcionalmente un donador de electrones, y un componente catalítico sólido que comprende un haluro o un halogen-acoholato de Ti y un compuesto donador de electrones soportado sobre cloruro de magnesio anhidro.

La polimerización puede llevarse a cabo en fase líquida, en fase gaseosa o en fase líquida-gaseosa, en reactores continuos o por partidas, tal como reactores de lecho fluidificado o suspensión. Por ejemplo es posible llevar a cabo la polimerización del polímero de propileno cristalino (A) en fase líquida, utilizando propileno líquido

como diluyente, mientras que las etapas de copolimerización para obtener la fracción elastomérica o de copolímero de etileno (B) se llevan a cabo en fase gaseosa, sin etapas intermedias a excepción del desgaseado parcial de los monómeros. Alternativamente, todas las etapas de polimerización secuenciales pueden llevarse a cabo en fase gaseosa. La temperatura de polimerización para la preparación de las fracciones (A) y (B) puede ser igual o diferente y esta comprendida usualmente entre 40°C y 90°C. La presión de polimerización oscila, de preferencia, entre 5 y 30 bares si la polimerización se realiza en fase gaseosa. Ejemplos de polímeros de propileno heterofásicos (1) se describen en la patente Europea 472 946, en la patente internacional WO 03/011962 y WO 00/02929.

El componente (2) de la poliolefina termoplástica del invento es un copolímero de etileno en cadena con un comonómero elegido entre el grupo constituido por ácidos mono- o poli-carboxílicos α,β -insaturados, ésteres de alquilo C_{1-8} de un ácido mono- o poli-carboxílico α,β -insaturado y sus mezclas.

El comonómero de ácido carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} se elige de preferencia entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico y su anhídrido, ácido citracónico y su anhídrido, ácido fumárico, ácido aconítico, hidrogenmaleato de metilo, hidrogenfumarato de metilo. Se prefiere particularmente el ácido acrílico y metacrílico. El éster alquilo C_{1-8} del ácido mono- o poli-carboxílico α,β -

insaturado C_{3-6} es de preferencia un éster de los ácidos carboxílicos antes citados con un grupo de alquilo lineal o ramificado con 1 a 8 átomos de carbono; se prefiere particularmente ésteres elegidos del grupo constituido por isopropil acrilato, isopropil metacrilato, t-butil acrilato, t-butil metacrilato y n-butil acrilato, prefiriéndose particularmente butil-acrilatos. De preferencia el copolímero de etileno comprende de 1 a 10 moles de comonómero por 100 moles de etileno. En una modalidad preferida el componente (2) es un terpolímero que comprende de 1 a 6 moles de éster de alquilo C_{1-8} de un ácido mono- o poli-carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} y de 1 a 4 moles de un ácido mono- o poli-carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} por 100 moles de etileno. Se prefiere particularmente un terpolímero que comprende de 1 a 6 moles de t-butil acrilato y de 1 a 4 moles de ácido acrílico por 100 moles de etileno.

Los copolímeros de etileno apropiados pueden prepararse mediante copolimerización radicalica de etileno en presencia de una cantidad apropiada de comonómero de ácido carboxílico α,β -insaturado utilizando un proceso de polimerización de alta presión de etapa simple, en donde la presión total está comprendida entre 150 y 5000 bares (15-500 MPa) y la temperatura de polimerización se encuentra normalmente entre 50°C y 450°C. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un reactor tubular continuo, de preferencia en un reactor tubular de dos zonas en presencia de un disolvente. Los iniciadores apropiados para la copolimerización de etileno y los ácidos carboxílicos α,β -insaturados citados

-13-

antes y/o ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados son iniciadores de cadena radicalica de peróxido o hidropéroxido. Ejemplos de copolímeros de etileno (2) se describen en la Patente Europea EP 157 106.

5 El componente (3) de la poliolefina termoplástica del invento es un compuesto de metal elegido del grupo constituido por acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y sus mezclas; se prefieren particularmente el óxido de zinc y acetato de zinc.

10 El compuesto de metal puede adicionarse a la composición de poliolefina termoplástica del invento en forma de polvo o como concentrado. Por concentrado se entiende aquí una composición que comprende alta cantidad de compuesto de metal finamente dispersado en una matriz
15 polimérica.

Para mejorar la compatibilidad de los componentes la composición de poliolefina termoplástica del invento puede comprender además un polímero olefínico (espina dorsal) modificado mediante polimerización de injerto con uno o mas
20 monómeros vinílicos polares como compatibilizador (4). En calidad de espinas dorsales poliolefínicas pueden utilizarse homopolímeros o copolímeros de olefinas de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es H, un radical de alquilo o arilo C_{1-10} . En particular dichos homopolímeros o copolímeros se
25 eligen entre HDPE, LLDPE y LDPE; homopolímeros de propileno, polibuteno-1; copolímeros de propileno cristalinos y por lo menos una alfa-olefina, en donde la alfa-olefina es de preferencia 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 4-metil-1-

penteno; copolímeros de etileno/alfa-olefina elastoméricos o terpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno, en donde la alfa-olefina es de preferencia propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 4-metil-1-penteno y el dieno es de preferencia butadieno o 1,4-hexadieno. Asimismo polímeros de propileno heterofásicos tales como aquí se ha descrito como Componente (1) son apropiados como espinas dorsales de poliolefina. Monómeros de vinilo polares no polimerizables utilizados de preferencia en la modificación de las espinas dorsales de poliolefina son anhídridos cíclicos insaturados, sus diésteres alifáticos y sus diácidos, prefiriéndose particularmente el anhídrido maleíco. La espina dorsal de poliolefina puede modificarse utilizando varios métodos para insertar unidades funcionales en las cadenas de espina dorsal. Por ejemplo puede prepararse un polímero maestro injertando por lo menos un monómero polar en un polímero de propileno utilizando iniciadores de radical libre, tal como peróxidos orgánicos, de conformidad con el método descrito en la patente US 4.350.797 o tratando un polímero de propileno en la forma de partículas con los monómeros polares e iniciadores radicálicos como se describe en la patente Europea 572028. En ambos casos el polímero maestro así obtenido se mezcla luego en estado fundido con la espina dorsal poliolefínica. De preferencia, pero no necesariamente, el polímero de propileno utilizado en la preparación de dicho polímero maestro es el mismo que la espina dorsal de poliolefina. También es posible mezclar los monómeros polares e iniciadores radicálicos directamente

con la espina dorsal polimérica en el estado fundido. Esta etapa de mezcla en el estado fundido se lleva a cabo de conformidad con cualquiera de las técnicas conocidas, de preferencia operando en una atmósfera inerte, tal como bajo 5 nitrógeno, y con equipo convencional, tal como mezcladoras internas o extrusoras simples o de doble tornillo, estando comprendida la temperatura de la mezcla de preferencia entre 180°C y 230°C. La poliolefina modificada comprende, de preferencia, de 0,03 a 5% en peso de monómeros de vinilo 10 polares injertados basado en el peso total de la poliolefina mas el monómero de vinilo polar. El contenido de compatibilizador (4), cuando esta presente, en la composición de poliolefina termo-plástica del invento está comprendido entre 1,0 y 10,0% en peso, de preferencia 2,0- 15 8,0% en peso, aún mas preferentemente 4,0-6,0% en peso.

En una modalidad particularmente preferida la composición de poliolefina termoplástica del invento comprende 40-50% en peso del polímero de propileno heterofásico (1), 35-45% en peso de copolímero de etileno 20 (2), 7-12% en peso del compuesto metálico (3) y 4,0-6,0% en peso del compatibilizador (4).

Las composiciones poliolefínicas termoplásticas del presente invento pueden comprender también además aditivos convencionales, tal como pigmentos, antioxidantes, estabilizadores UV, aceites extendedores, rellenos tal como talco, 25 fibras de vidrio y CaCO_3 , o retardadores de llama. La dosificación el tipo y cantidad de los aditivos está dentro del conocimiento del experto y depende del destino y forma

de los artículos que han de fabricarse con la composición termoplástica del invento.

Constituye otro objeto del presente invento un procedimiento para la preparación de una poliolefina
5 termoplástica que comprende la mezcla en fusión de:

- (1) 30-70% en peso, de preferencia 35-60% en peso, mas preferentemente 40-50% en peso de un polímero de propileno heterofásico;
- (2) 20-60% en peso, de preferencia 30-45% en peso, mas preferentemente 34-45% en peso, de un copolímero de etileno
10 con un comonomero elegido del grupo constituido por ácidos carboxílicos α,β -insaturados C_{3-6} , ésteres de alquilo C_{1-8} de un ácido carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} y sus mezclas; y
- (3) 2-20% en peso, de preferencia 4-12% en peso, mas preferentemente 7-12% en peso, de un compuesto de metal elegido del grupo constituido por acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y sus mezclas, y opcionalmente
15
- (4) 1,0-10% en peso de un compatibilizador.
20

La poliolefina termoplástica se mezcla en fusión bajo altas condiciones de cizalladura, por ejemplo en una extrusora de un tornillillo o en una de doble tornillo. El polímero de propileno heterofásico (1), el copolímero de
25 etileno (2), el compuesto de metal (3), opcionalmente el compatibilizador (4) y los aditivos, de estar presentes, pueden premezclarse en una mezcladora convencional (por ejemplo una mezcladora de bolteo) para obtener una mezcla

-17-

seca para ser alimentada a la extrusora. Alternativamente estos pueden dosificarse simultáneamente o por separado directamente a la extrusora, en secciones iguales o diferentes del equipo. La temperatura de extrusión generalmente
5 oscila entre 170 y 250°C.

En particular las mezclas de polímero obtenibles mediante mezcla en fusión de las composiciones poliolefínicas termoplásticas del invento tienen un Ratio de Flujo en Fusión (MFR) de 0,01 a 5,0 g/10 min., de
10 preferencia de 0,05 a 2,0 g/10 min., aún mas preferentemente el MFR es inferior a 1,0 g/10 min. El MFR se mide de conformidad con ISO 1133, condición 190°C/5,0 Kg. En una modalidad particularmente preferida también el MFR¹ medido según ISO 1133, condición 230°C/2,16 kg de la mezcla de
15 polímero obtenida mediante mezcla en fusión de la composición poliolefínica termoplástica del invento es de 0,01 a 5,0 g/10 min., de preferencia también el MFR¹ (230°C, 2,16 kg) es inferior a 1,0 g/10 min.

La mezcla de polímero obtenida puede adoptar forma de
20 láminas o puede moldearse para adoptar cualquier forma deseada. En particular la mezcla extruída puede repujarse primero para producir una superficie granular y a continuación puede formarse para obtener en artículo final mediante termoformado positivo.

25 Las composiciones poliolefínicas termoplásticas así obtenidas muestran alta retención de grano del patrón repujado después de termoformación y están dotadas además

-18-

con alta resistencia al rayado. Además, muestran un buen equilibrio de propiedades elásticas y rigidez.

Adicionalmente las composiciones poliolefínicas termoplásticas del invento están dotadas con buena estabilidad
5 térmica como lo evidencia su buena resistencia a temperaturas elevadas.

Sin vinculación a cualquier teoría se considera que las características peculiares de la composición poliolefínica termoplástica del invento se deben a la selección del
10 polímero de propileno heterofásico apropiado que tiene la composición antes descrita en combinación con el muy estrecho rango de contenido de compuesto metálico.

La retención de grano se define aquí como la diferencia en la profundidad del patrón repujado antes y después del
15 termoformado.

La composición de poliolefina termoplástica del invento es particularmente apropiada para producir artículos termoformados con por lo menos una superficie embutida, tal como pieles sintéticas para ser utilizadas en paneles
20 interiores en el campo del automóvil.

Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar y no para limitar el invento.

Ejemplos

Retención de grano. Se midió la profundidad del patrón repujado (profundidad de la ondulación) con un Hommel Tester
25 T1000E (Hommel Werke GmbH) según DIN 4774. Las láminas repujadas se formaron mediante termoformado positivo utilizando un termoformador VMF 65 (IC Thermoforming System)

que tiene un tapón con perfil triangular, estando una pared del tapón perpendicular a la lámina (posterior) y formando la segunda pared un ángulo de 45° con la lámina (frontal). El termoformador se operó bajo las condiciones siguientes:

5

Tiempo de calenta- miento(seg	Tiempo de enfria- miento(seg.)	Tiempo del ciclo	Temp. zona externa (°C)	Temp. zona in- termedia (°C)	Temp. zona interna (°C)
70	35	150	320	260	210

La diferencia en la profundidad del patrón repujado antes y después del termoformado se utilizó para evaluar la retención de grano de las muestras.

10 **Resistencia al rayado.** Se midió la resistencia al rayado del artículo termoformado sobre placas moldeadas por inyección repujadas de conformidad con Ford Laboratory Test Method BN-108-13. La muestra, una placa de 205x146x4 mm con áreas de repujado diferentes, se moldeó por inyección utilizando una

15 prensa de inyección SANDRETTO 190 Serie 7 (Industrie Sandretto) operando a las condiciones de moldeo siguientes:

Velocidad del tornillo	Temp. de fusion (°C)	temp. Zona 1 (°C)	temp. Zona 2 (°C)	Tiempo de Inyección (seg	Tiempo de enfriamient o
120	250	240	245	6,0	30

El aparato de rayado incluyó varios alfileres que

20 descansan sobre la superficie de la muestra de prueba. Los alfileres utilizados para la prueba de rayado fueron alfileres de acero pulidos de 1,0 mm de alto que se cargaron con diferentes pesos ejerciendo las fuerzas standard

siguientes sobre la superficie de la muestra: : 7,0 N, 6,0 N, 3,0 N, 2,0 N y 0,6 N. Los alfileres se llevaron a lo largo de la muestra de prueba y cada línea rayada simple se examinó visualmente y valoró de conformidad con la escala de
5 valoración siguiente.

Valoración	Aspecto
1	Sin evidencia de desgaste
2	Muy ligera evidencia de desgaste
3	Evidencia de desgaste ligeramente visible
4	Evidencia visible de desgaste
5	Evidencia de excesivo desgaste

La intensidad del rayado es una evaluación general de la impresión global de la superficie rayada basado en la
10 escala de valoración antes indicada.

Se utilizaron muestras de prueba pigmentadas en negro debido a que la experiencia indica que el rayado fue mas fácil de ver con el ojo desnudo sobre una superficie negra que sobre superficies de otros colores.

15 Se midió el MFR y MFR¹ de conformidad con ISO 1133, condición 190°C/5,0 kg para MFR y condición 230°C/2,16 kg para MFR¹.

La resistencia por tracción a la rotura se midió de conformidad con ISO R 527.

20 El alargamiento a la rotura se midió de conformidad con ISO R 527.

-21-

Prueba de alabeo. Muestras: 1,5 cm x 15 cm, espesor 1,0 mm de grueso; se practica un orificio con un diámetro de 1,0+1,5 mm a una distancia de 1,0 cm a partir del borde de uno de los lados cortos de la muestra. Procedimiento: las muestras se prueban sobre una gama de temperatura entre 120°C y 200°C. Las muestras se disponen en un horno (Heraeus STW65) a 120°C y se retienen con un soporte metálico. La temperatura se eleva hasta 200°C, manteniendo la temperatura constante durante 10 minutos a 140°, 160°, 180° y 200°C; las muestras se observan visualmente y se registra el comportamiento.

Se considera que las muestras no pasan la prueba cuando se deforman o cuando la deformación del orificio es igual a la mitad de la longitud de las muestras (alrededor de 7,5 cm).

Ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 3 y 4

Se mezcló con fusión la poliolefina termoplástica que tiene las composiciones de la Tabla 1 en una extrusora de doble tornillo Maris TM45V (Officine Meccaniche Filli Maris SpA). Se dosificaron los diferentes componentes por separado en la primera sección del equipo excepto para el ZnO que se dosificó en la segunda sección de la extrusora. La extrusora se operó bajo las condiciones siguientes:

Velocidad del tornillo (rpm)	Temp. de Zona 1 (°C)	Temp. de Zona 2 (°C)	Temp. de Zona 3-9 (°C)	Temp. de Zona 10 (°C)
260	60	170	180	200

-22-

La poliolefina termoplástica se extruyó a un ratio de 50-60 kg/h, con una temperatura de fusión de 240-245°C. Los filamentos de fusión se enfriaron en agua y se paletizaron.

La mezcla de polímero de la etapa de extrusión se formó subsiguientemente en láminas planas utilizando una segunda extrusora COLINES LINEA/FOLGIO LASTRA 1200 (Colines Srl) equipada con un tornillo de 80 mm y una relación L/D de 30. La extrusora se operó bajo las condiciones siguientes:

Velocidad del tornillo (rpm)	Velocidad de línea (m/min)	Temp. del cilindro de zona 1 (°C)	Temp. zona 2a (°C)	Temp. de cabeza (°C)	Temp. rodillo superior e inferior (°C)	Temp. rodillo central (°C)
70	1,7	205	170	215-225	60	70

10

Las láminas planas se repujaron con un repujador Colombo tipo M109, con un rodillo repujador (diámetro = 200 mm) calentado con aceite diatérmico. La máquina se operó bajo las condiciones siguientes:

15 Velocidad de línea: 1,7 m/min

Presión del cilindro: 6 bares

Temperatura del aceite: 75°C

Temp. de la lámpara IR de pre-calentamiento: 120°C

Los resultados de prueba se exponen en la Tabla 2 y Tabla 3

20

Tabla 1

Componente			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3 comp.
(1) polímero de propileno	49.8	44.8	54.8
(2) terpolímero de etileno	39.0	39.0	44.0
(3) compuesto de metal	8.0	8.0	/
(4) compatibilizador	/	5.0	/
Estabilizador	0.2	0.2	0.2
Negro de humo	1,0	1,0	1,0

- (1) El polímero de propileno heterofásico comprende 33% en peso de copolímero de propileno/etileno aleatorio cristalino que comprende 3,2 % en peso de unidades de etileno, 6% en peso de un copolímero de etileno/propileno esencialmente lineal cristalino totalmente insoluble en xileno a temperatura ambiente y 61% en peso de fracción elastomérica de un copolímero de etileno/propileno conteniendo 27% en peso de unidades de etileno y con una solubilidad en xileno de 65% en peso a temperatura ambiente, viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la fracción soluble en xileno de 3,2 dl/g, MFR (230°C/2,16 kg)=0,6 g/10 min;
- (2) Terpolímero de etileno: terpolímero de etileno/ácido acrílico/t-butil acrilato conteniendo 4% en peso (1,7% en moles) de ácido acrílico y 7% en peso (1,7% en moles) de t-butil acrilato, MFR (190°C/2,16 kg)=7,0 g/10 min;
- (3) Compuesto de metal: concentrado de ZnO al 80% en peso de ZnO suministrado por Rhenogran. El porcentaje en la Tabla 1 se refiere al peso de ZnO neto;
- (4) Compatibilizador: copolímero heterofásico conteniendo 0,7% en peso de anhídrido maleíco injertado;

Estabilizador: Irganox B225 suministrado por Ciba Specialty Chemicals.

Tabla 2

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comp. 3
MFR (190°C/5,0 Kg)	g/10	0.67	0.94	5.00
MFR ^I (230°C/2,16Kg)	g/10	0.38	0.47	3.00
Resistencia por tracción a la rotura	%	21,2	16,3	17,5
Alargamiento a la rotura	%	473	262	709
Número de rayado (7.0, 6.0, 3.0, 2.0, 1.0, 0.5)	-	11111	11111	33331
Intensidad del rayado	-	1	1	3

5 **Tabla 3**

	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo comp. 3	
	Pos-teri	Ante-rrior	Pos-teri	Ante-rrior	Pos-terior	Ante-rrior
Profundidad del patrón	31.7	31.7	25.5	25.5	63.6	63.6
• Antes del termoformado	19.7	10.3	12.1	20.8	21.2	22.2
Retención del grano	12.0	21.4	13.4	4.7	42.4	41.4

La estabilidad térmica de las composiciones poliolefinicas termoplásticas de los Ejemplos 1 y 2 y de los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se evaluó con la prueba de alaveo. Los resultados de la prueba de recogen en la Tabla 4. En el Ejemplo Comparativo 4 se utilizó una lámina compacta multicapa comercializada por Beneke-Kaliko con el nombre de TEPEO®.

Tabla 4

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ej. comparativo 3	Ej. comparativo 3
Fracaso de la prueba	°C	180	200	172	No fracasó
		Se deforma después de 2 minutos	Se deforma después de 5 minutos	Se deforma	No hay evidencia de deformación después de 10 min. a 200°C

REIVINDICACIONES

1.- Una composición poliolefínica termoplástica que comprende:

- 5 (1) 35-60% en peso de un polímero de propileno heterofásico;
(2) 30-45% en peso de un copolímero de etileno con un comonómero elegido del grupo constituido por ácidos carboxílicos α,β -insaturados, ésteres de alquilo C_{1-8} de un ácido carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} y sus mezclas; y
10 (3) 4-12% en peso de un compuesto de metal elegido del grupo constituido por acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y sus mezclas.

2.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de propileno heterofásico (1) es una composición de poliolefina que comprende:

- (A) 8-25% en peso de una fracción de polímero cristalina elegida del grupo constituido por:
(i) un homopolímero de propileno y
20 (ii) un copolímero de propileno y por lo menos una alfa-olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C_{2-8} , conteniendo dicho copolímero por lo menos 85% en peso de unidades de propileno; y
25 (B) 75-92 % en peso de una fracción elastomérica que comprende:
(a) un primer copolímero elastomérico de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula $CH_2=CHR$, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado

-26-

C₂₋₈ conteniendo opcionalmente 0,5-5% en peso de un dieno, conteniendo dicho primer polímero elastomérico 15-32% en peso de alfa-olefina; y

- 5 (b) un segundo copolímero elastomérico de propileno con por lo menos una alfa-olefina de fórmula CH₂=CHR, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado C₂₋₈, conteniendo opcionalmente 0,5-5% en peso de un dieno, conteniendo dicho segundo copolímero elastomérico 32-45% en peso, y teniendo solubilidad en
- 10 xileno a temperatura ambiente superior al 80% en peso;

estando comprendida la relación (a)/(b) entre 1:5 y 5:1.

3.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con la reivindicación 1, en donde el polímero de

15 propileno heterofásico (1) es una composición de poliolefina que comprende:

- (A) 10-50% en peso de una fracción de polímero cristalina elegida del grupo constituido por:
- (i) un homopolímero de propileno y
- 20 (ii) un copolímero de propileno y por lo menos una alfa-olefina de fórmula CH₂=CHR, en donde R es H o un alquilo lineal o ramificado, conteniendo dicho copolímero por lo menos 85% en peso de unidades de propileno; y
- 25 (B) 50-90% en peso de un copolímero de etileno que comprende:
- (iii) 0-20% en peso de una fracción cristalina de un copolímero de etileno con por lo menos una alfa olefina de

fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alquilo C_{1-8} , conteniendo, opcionalmente, una cantidad menor de un dieno; y

- (iv) 80-100% en peso de una fracción elastomérica de un copolímero de etileno con por lo menos una alfa olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, en donde R es un radical alquilo C_{1-8} , conteniendo opcionalmente, una cantidad menor de un dieno, y conteniendo menos del 40% en peso de unidades de etileno.

4.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el copolímero de etileno (2) comprende de 1 a 10 moles de comonómeros por 100 moles de etileno.

5.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el copolímero de etileno (2) comprende de 1 a 6 moles de acrilato de t-butilo y de 1 a 4 moles de ácido acrílico por 100 moles de etileno.

6.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto de metal es óxido de zinc.

7.- La composición de poliolefina termoplástica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende además 1,0-10,0% en peso de un polímero olefínico modificado mediante polimerización de injerto con uno o mas monómeros de vinilo polares no polimerizables.

8.- Un procedimiento para la preparación de una poliolefina termoplástica que comprende la mezcla en fusión de

- (1) 30-70% en peso de un polímero de propileno
5 heterofásico;
- (2) 20-60% en peso de un copolímero de etileno con un comonomero elegido del grupo constituido por ácidos carboxílicos α,β -insaturados C_{3-6} , ésteres de alquilo C_{1-8} de un ácido carboxílico α,β -insaturado C_{3-6} y
10 sus mezclas; y
- (3) 2-20% en peso de un compuesto de metal elegido del grupo constituido por acetatos, estearatos, hidróxidos y óxidos de zinc, magnesio, calcio, sodio y sus mezclas, y opcionalmente
- 15 (4) 1,0-10% en peso de un compatibilizador.

9.- Un artículo que comprende la composición de poliolefina termoplástica de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

20 10.- Un artículo termoformado que comprende la poliolefina termoplástica obtenida con el proceso de conformidad con la reivindicación 8.

11.- Una piel sintética que comprende la poliolefina termoplástica obtenible con el proceso de conformidad con la reivindicación 8.

25 12.- Poliolefina termoplástica obtenible con el procedimiento de conformidad con la reivindicación 8 que tiene un valor MFR (ISO 1133, 190°C/5,0Kg) que oscila entre 0,01 y 5,0 g/10 min.

13.- Poliolefina termoplástica obtenible de conformidad con la reivindicación 12 en donde el valor MFR¹ (ISO 1133, 230°C/2,16Kg) oscila entre 0,01 y 5,0 g/10 min.