

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 349**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2018** **PCT/US2018/049913**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019** **WO19055304**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2018** **E 18779880 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021** **EP 3684864**

54 Título: **Composiciones que contienen partículas poliméricas revestidas y composiciones de TPO formadas a partir de las mismas**

30 Prioridad:

18.09.2017 US 201762559898 P

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

11.03.2022

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

MUNRO, JEFFREY C.;
LEE, JIHEAN y
HUGHES, MORGAN M.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 899 349 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

Composiciones que contienen partículas poliméricas revestidas y composiciones de TPO formadas a partir de las mismas

Antecedentes

- 5 Los elastómeros de etileno/ α -olefina se han utilizado durante varias décadas como modificadores de impacto de polipropileno, en particular para compuestos de polipropileno rellenos de talco comúnmente denominados TPO. Los compuestos de TPO prevalecen en la industria de automoción, donde se utilizan para fabricar piezas destinadas al interior y exterior de automóviles, tales como parachoques, paneles interiores de puerta, recubrimientos para airbag y muchos otros componentes. La mayoría de las piezas se fabrican mediante moldeo por inyección. A medida que los fabricantes de automóvil continúan reduciendo el peso del vehículo para un mayor ahorro de combustible, resulta deseable reducir el espesor de las piezas de TPO. Al mismo tiempo, aumenta la complejidad de diseño, para mejorar la estética del vehículo, y se incorpora más electrónica y sensores. Tanto la demanda de "paredes delgadas" como la complejidad de diseño requieren compuestos de TPO con mayor flujo, en particular en el proceso de moldeo por inyección. Tradicionalmente, el aumento de flujo de TPO, por ejemplo, aumentando el caudal en masa fundida de la matriz de polipropileno, tiene como resultado una pérdida de rendimiento de impacto, lo cual no resulta deseable.
- 10
- 15 El documento WO2014/152726 se refiere a procesos y sistemas de relleno poliméricos de etileno/propileno/dieno (EPDM). Se precisan formulaciones de TPO con flujo mejorado, que mantengan el mismo nivel de rigidez y tenacidad que las formulaciones de TPO convencionales. Los elastómeros y las formulaciones que los contienen se describen en las siguientes referencias: documentos WO2017/049064, US6136937 y US5925703. Sin embargo, las formulaciones de TPO de "flujo mejorado" comentadas anteriormente siguen siendo necesarias. Esta necesidad se ve satisfecha por medio de la siguiente composición.
- 20

Sumario de la invención

Una composición que comprende lo siguiente:

- 25 A) partículas poliméricas revestidas, en la que las partículas poliméricas se forman a partir de una primera composición que comprende un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades: una densidad de 0,854 a 0,860 g/cc y un índice de fluidez (I2) de 4,0 a 15,0 g/10 min; y
- en la que las partículas poliméricas comprenden un revestimiento en al menos una parte de la superficie total de las partículas poliméricas, y
- en la que el revestimiento se forma a partir de una composición en forma de polvo que comprende al menos un polvo inorgánico y al menos un polvo orgánico seleccionado entre un estearato metálico y/o un polvo polimérico, y en la que la relación en peso de la cantidad total de polvo inorgánico con respecto a la cantidad total de polvo orgánico es de 3,0 a 50,0;
- 30
- B) opcionalmente, un polímero basado en propileno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el embudo de vidrio de ángulo pronunciado para el ensayo de fluidez.

Descripción detallada

Las composiciones de la invención se pueden usar en formulaciones de TPO que se pueden fabricar de manera rentable y que tienen un equilibrio global mejorado de flujo, rigidez y tenacidad.

Una composición que comprende lo siguiente:

- 40 A) partículas poliméricas revestidas, en la que las partículas poliméricas se forman a partir de una primera composición que comprende un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades: una densidad de 0,854 a 0,860 g/cc y un índice de fluidez (I2) de 4,0 a 15,0 g/10 min; y
- en la que las partículas poliméricas comprenden un revestimiento en al menos una parte de la superficie total de las partículas poliméricas, y
- 45 en la que el revestimiento se forma a partir de una composición en forma de polvo que comprende al menos un polvo inorgánico y al menos un polvo orgánico seleccionado entre un estearato de metal y/o un polvo polimérico, y en el que la relación en peso de la cantidad total de polvo inorgánico con respecto a la cantidad total de polvo orgánico es de 3,0 a 50,0;
- B) opcionalmente, un polímero basado en propileno.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la

presente memoria.

Las partículas poliméricas revestidas comprenden partículas poliméricas y una composición en forma de polvo. Las partículas revestidas también pueden comprender un aceite (por ejemplo, un aceite de silicona), que se aplica típicamente a la superficie de las partículas poliméricas, antes de que la composición en forma de polvo se aplique a la superficie de las partículas.

5

En una realización, la composición comprende el polímero basado en propileno del componente B.

En una realización, el polímero basado en propileno del componente B tiene un MFR de 20 a 120 g/10 min, o de 30 a 110 g/10 min, o de 40 a 100 g/10 min, de 50 a 90 g/10 min, de 60 a 80 g/10 min, de 60 a 70 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un poli(homopolímero de propileno).

10 En una realización, el polímero basado en propileno del componente B tiene una densidad de 0,880 a 0,920 g/cc, o de 0,885 a 0,915 g/cc, o de 0,890 a 0,910 g/cc, o de 0,895 a 0,905 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un poli(homopolímero de propileno).

15 En una realización, el polímero basado en propileno del componente B tiene un MFR de 20 a 120 g/10 min, o de 30 a 110 g/10 min, o de 40 a 100 g/10 min, de 50 a 90 g/10 min, de 60 a 80 g/10 min, de 60 a 70 g/10 min. y una densidad de 0,880 a 0,920 g/cc, o de 0,885 a 0,915 g/cc, o de 0,890 a 0,910 g/cc, o de 0,895 a 0,905 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un poli(homopolímero de propileno).

En una realización, la composición tiene un MFR ≥ 30 g/10 min, o MFR ≥ 35 g/10 min. En una realización, la composición tiene un MFR ≤ 100 g/10 min, o MFR ≤ 90 g/10 min, o MFR ≤ 80 g/10 min, o MFR ≤ 70 g/10 min, o MFR ≤ 60 g/10 min.

20 En una realización, la composición tiene un MFR de 30 a 60 g/10 min, o de 30 a 55 g/10 min, o de 30 a 50 g/10 min. En una realización, la composición tiene un MFR de 35 a 60 g/10 min, o de 35 a 55 g/10 min, o de 35 a 50 g/10 min.

En una realización, la composición comprende ≥ 50 % en peso de componente B y ≤ 50 % en peso de componente A, y en la que cada % en peso está basado en el peso de la composición. En una realización, la composición comprende ≥ 55 % en peso de componente B y ≤ 45 % en peso de componente A, y en la que cada % en peso está basado en el peso de la composición. En una realización, la composición comprende ≥ 58 % en peso de componente B y ≤ 40 % en peso de componente A, y en la que cada % en peso está basado en el peso de la composición. En una realización, la composición comprende ≥ 60 % en peso de componente B y ≤ 35 % en peso de componente A, y en la que cada % en peso está basado en el peso de la composición.

25

30 En una realización, la composición tiene un "Dardo a -10°C, % de Ductilidad" de 50 a 100, o de 60 a 100, o de 70 a 100, de 80 a 100, o de 90 a 100, o de 95 a 100.

En una realización, la composición tiene un "Dardo a -20°C, % de Ductilidad" de 50 a 100, o de 60 a 100, o de 70 a 100, de 80 a 100, o de 90 a 100, o de 95 a 100.

En una realización, la composición tiene un "Dardo a -30°C, % de Ductilidad" de 30 a 90, o de 40 a 90, o de 50 a 90, de 60 a 90, o de 70 a 90, o de 80 a 90.

35 En una realización, la composición tiene una "resistencia de Izod a 23°C, kJ/m²" de 20 a 50, o de 25 a 45.

En una realización, la composición tiene una "resistencia de Izod a 0°C, kJ/m²" de 9 a 40, o de 9 a 35.

En una realización, la composición tiene un "Módulo de Flexión, kpsi" de 160.000 (1.103.161 MPa) a 240.000 kpsi (1.654.741 MPa), o de 170.000 (1.172.108 MPa) a 220.000 kpsi (1.516.846 MPa).

40 En una realización, para el componente A, la primera composición comprende ≥ 95 % en peso, o ≥ 96 % en peso, o ≥ 97 % en peso, o ≥ 98 % en peso, o ≥ 99 % en peso del polímero basado en etileno, basado en el peso de la primera composición.

En una realización, para el componente A, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/alfa-olefina y, además, un copolímero de etileno/alfa-olefina.

45 En una realización, para el componente A, el polvo orgánico es un estearato de metal y además un estearato de calcio o un estearato de zinc y además un estearato de calcio.

En una realización, para el componente A, el polvo inorgánico está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: talco, mica, carbonato cálcico, sílice finamente dividida, sílice pirógena, cuarzo y combinaciones de los mismos. En una realización, para el componente A, el polvo inorgánico está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: talco, mica, sílice finamente dividida, sílice pirógena y combinaciones de los mismos. En una realización, para el componente A, el polvo inorgánico es talco.

50

En una realización, para el componente A, las partículas poliméricas revestidas comprenden además un aglutinante. En una realización adicional, el aglutinante es un aceite de silicona (fluido de silicona).

En una realización, las partículas poliméricas revestidas tienen una fluidez, después de 12 semanas a 37 °C, ≥ 200 g/s o ≥ 210 g/s.

- 5 En una realización, las partículas poliméricas revestidas tienen un límite elástico no confinado (37°C, 6 semanas), ≤ 400 lb/pie² (1.936 kg/m²) o ≤ 380 libras/pie² (1.839,2 kg/m²) o ≤ 360 libras/pie² (1.742,4 kg/m²).

También se proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores. En una realización, el artículo es un artículo moldeado por inyección. En una realización, el artículo es una pieza de automóvil.

- 10 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

El componente A puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria. El componente B puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Composición

- 15 En una realización, la composición comprende uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, entre otros, antioxidantes, absorbentes ultravioleta, agentes antiestáticos, colorantes (por ejemplo, dióxido de titanio, negro de humo y pigmentos), modificadores de viscosidad, agentes anti-formación de bloques, agentes de liberación, modificadores del coeficiente de fricción (COF), estabilizadores térmicos, modificadores/absorbentes de olores y cualquier combinación de los mismos.

- 20 En una realización, la composición comprende un material de relleno. En una realización adicional, el material de relleno es un material de relleno mineral (por ejemplo, talco). En una realización, la composición comprende de un 1 a un 40 % en peso, o de un 2 a un 35 % en peso, o de un 3 a un 30 % en peso, o de un 4 a un 25 % en peso, o de un 5 a un 20 % en peso del material de relleno (por ejemplo, talco), basado en el peso de la composición.

- 25 En una realización, la composición comprende un material de relleno. En una realización adicional, el material de relleno es un material de relleno mineral (por ejemplo, talco). En una realización, la composición comprende de un 4 a un 40 % en peso, o de un 5 a un 35 % en peso, o de un 6 a un 30 % en peso, o de un 7 a un 25 % en peso, o de un 8 a un 20 % en peso, o de un 8 a un 15 % en peso, o de un 8 a un 12 % en peso del material de relleno (por ejemplo, talco), basado en el peso de la composición.

- 30 En una realización, la composición polimérica comprende al menos otro polímero termoplástico. En una realización adicional, el al menos otro polímero termoplástico está seleccionado entre el grupo que consiste en un poli(homopolímero de estireno) o un poli(homopolímero de etileno) (por ejemplo, A HDPE).

- En una realización, el polímero basado en propileno del componente B está seleccionado entre un poli(homopolímero de propileno), un copolímero de propileno/alfa-olefina, un copolímero de propileno/etileno o un polímero basado en propileno modificado por impacto. En una realización, el polímero basado en propileno del componente B está seleccionado entre un poli(homopolímero de propileno), un copolímero de propileno/alfa-olefina o un copolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno del componente B está seleccionado entre un poli(homopolímero de propileno) o un copolímero de propileno/etileno. En una realización, el polímero basado en propileno del componente B es un poli(homopolímero de propileno).
- 35

- 40 En una realización, el polímero basado en propileno del componente B tiene un MFR de 1 a 150 g/10 min, o de 5 a 130 g/10 min o de 10 a 120 g/10 min, o de 20 a 100 g/10 min, o de 30 a 80 g/10 min, o de 40 a 70 g/10 min, o de 50 a 60 g/10 min (230°C, 2,16 kg). En una realización adicional, el polímero basado en propileno es un poli(homopolímero de propileno).

Partículas poliméricas revestidas

- 45 En una realización, las partículas poliméricas son pellas, perlas, escamas o polvos. El valor D50 de las partículas poliméricas es mayor que el valor D50 de la composición en forma de polvo, y preferentemente el valor D50 de las partículas poliméricas es ≥ 2 veces, más ≥ 5 veces, más ≥ 10 veces el valor D50 de la composición en forma de polvo, como se describe en la presente memoria. De manera general, las partículas poliméricas típicas están sustancialmente en forma de plaqueta, esférica, cilíndrica o de varilla. Si bien el área de la sección transversal puede variar, dependiendo del polímero, preferentemente, el área de la sección transversal de una partícula polimérica es de 3×10^{-3} pulgadas cuadradas ($1,93 \times 10^{-2}$ centímetros cuadrados) a 0,2 pulgadas cuadradas (1,29 centímetros cuadrados); es decir, de 1/16 de pulgada (0,15875 cm) a 1/2 pulgada (1,27 cm) de diámetro, si la sección transversal es, por ejemplo, circular. En una realización, las partículas tienen un área de sección transversal de 0,01 pulgadas cuadradas ($6,45 \times 10^{-2}$ centímetros cuadrados) a 0,05 pulgadas cuadradas (0,322 centímetros cuadrados); es decir, de 0,125 pulgadas (0,3175 cm) a 0,375 pulgadas (0,9525 cm) de diámetro, si, por ejemplo, la sección transversal es
- 50

circular. En una realización, las partículas tienen un diámetro de 0,25 cm a 0,40 cm.

Como se ha comentado anteriormente, las partículas poliméricas están en forma de partículas sólidas, cuyo tamaño varía de polvo a pella. Las pellas son partículas sólidas, y generalmente, aunque no de forma exclusiva, se forman a través de procesos de extrusión y formación de pellas, con un tamaño promedio de partícula típico (promedio de la dimensión más larga) mayor de 2 mm, típicamente de 2 mm a 10 mm, de forma adicional de 2 mm a 6 mm, y de forma adicional de 2 mm a 4 mm. Típicamente, las micropellas tienen un tamaño promedio de partícula menor que el de un sedimento convencional, pero mayor que los tamaños promedio de partícula producidos a partir de las capacidades de boquilla comerciales y generales. El tamaño promedio de partícula de las micropellas suele oscilar entre 200 micrómetros y 2 mm. Las micropellas presentan generalmente una forma semiesferoidal.

Primera composición

En una realización, las partículas poliméricas se forman a partir de una primera composición que comprende un polímero basado en etileno, y además un interpolímero basado en etileno, y además un copolímero basado en etileno. Los interpolímeros o copolímeros basados en etileno adecuados incluyen, entre otros, interpolímeros o copolímeros de etileno/alfa-olefina, por ejemplo, interpolímeros o copolímeros de etileno/α-olefina C₃-C₈. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno es un terpolímero de etileno/α-olefina/dieno, por ejemplo, terpolímero de etileno/propileno/dieno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,854 a 0,860 g/cc, o de 0,855 a 0,860 g/cc, o de 0,856 a 0,860 g/cc, o de 0,857 a 0,860 g/cc, o de 0,858 a 0,860 g/cc (1 cc = 1 cm³). En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y, de forma adicional, un interpolímero de etileno/α-olefina, y/o un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez (I₂, 190°C y 2,16 kg) de 4,0 a 14,5 g/10 min, o de 4,0 a 14,0 g/10 min o de 4,5 a 13,5 g/10 min. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación I₁₀/I₂ de 6,8 a 7,7, o de 7,0 a 7,5. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un peso molecular promedio expresado en número (M_n) de 30.000 a 44.000 g/mol, o de 32.000 a 42.000 g/mol. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una distribución de peso molecular (MWD), de 1,7 a 3,5, o de 1,8 a 3,2, o de 1,8 a 3,0, o de 1,8 a 2,8. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y además un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una temperatura de fusión (T_m) de 35 a 55°C, o de 40 a 50°C, o de 42 a 48°C. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una temperatura de cristalización (T_c) de 15 a 35°C, o de 20 a 30°C, o de 22 a 28°C. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y además un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una temperatura de fusión (T_g) de -65 a -55°C, o de -64 a -60°C. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/α-olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una viscosidad en estado fundido V_{0,1} (190°C) de 500 a 2500 Pa·s, o de 600 a 2000 Pa·s. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero

basado en etileno y además un copolímero de etileno/ α -olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

5 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de viscosidad en estado fundido V0,1/V100 (cada viscosidad a 190 °C) de 1,5 a 3,0, o de 1,5 a 2,8. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno y de forma adicional un copolímero de etileno/ α -olefina. Las alfa-olefinas preferidas son las que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

10 Un polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria. Un interpolímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria. Un copolímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

15 En una realización, la primera composición comprende ≥ 90 % en peso, o ≥ 91 % en peso, o ≥ 92 % en peso, o ≥ 93 % en peso, o ≥ 94 % en peso, o ≥ 95 % en peso, o ≥ 96 % en peso, o ≥ 97 % en peso, o ≥ 98 % en peso, o ≥ 99 % en peso de polímero basado en etileno, basado en el peso de la primera composición. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina y, de forma adicional, un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina está seleccionada entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno.

Composición en forma de polvo

20 Los polvos inorgánicos incluyen, entre otros, talco, mica, carbonato cálcico, cuarzo, sílice pirógena o finamente dividida, trihidrato de alúmina, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, dióxido de titanio, titanatos y tiza.

25 En una realización, el polvo inorgánico está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: talco, mica, carbonato cálcico, sílice finamente dividida, sílice pirógena, cuarzo y combinaciones de los mismos. En una realización, el polvo inorgánico está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: talco, mica, carbonato cálcico y combinaciones de los mismos; o talco, mica o combinaciones de los mismos. En una realización, el polvo inorgánico es talco.

30 En una realización, el polvo inorgánico tiene un valor D50 ≤ 100 micrómetros, o ≤ 50 micrómetros o ≤ 20 micrómetros. En una realización, el polvo inorgánico tiene un valor D50 $\geq 0,5$ micrómetros, o ≥ 1 micrómetros, o ≥ 2 micrómetros. En una realización adicional, el valor D50 de las partículas poliméricas es ≥ 2 veces, más ≥ 5 veces, más ≥ 10 veces el valor D50 de la composición en forma de polvo.

35 Los polvos orgánicos, útiles para la presente invención, incluyen estearatos metálicos, polvos poliméricos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de polvos poliméricos incluyen polímeros basados en etileno en forma de polvo (por ejemplo, poli(homopolímeros de etileno) en forma de polvo), poliestireno en forma de polvo y polímeros basados en propileno en forma de polvo (por ejemplo, poli(homopolímeros de propileno) en forma de polvo). En una realización, el polvo orgánico es un estearato de metal y de forma adicional estearato de calcio o estearato de zinc y de forma adicional estearato de calcio.

40 En una realización, el polvo orgánico tiene un valor D50 ≤ 100 micrómetros, o ≤ 50 micrómetros o ≤ 20 micrómetros. En una realización, el polvo inorgánico tiene un valor D50 $\geq 0,5$ micrómetros, o ≥ 1 micrómetros, o ≥ 2 micrómetros. En una realización adicional, el valor D50 de las partículas poliméricas es ≥ 2 veces, más ≥ 5 veces, más ≥ 10 veces el valor D50 de la composición en forma de polvo.

45 En una realización, la composición en forma de polvo tiene un valor D50 ≤ 100 micrómetros, o ≤ 50 micrómetros o ≤ 20 micrómetros. En una realización, el polvo inorgánico tiene un valor D50 $\geq 0,5$ micrómetros, o ≥ 1 micrómetros, o ≥ 2 micrómetros. En una realización adicional, el valor D50 de las partículas poliméricas es ≥ 2 veces, más ≥ 5 veces, más ≥ 10 veces el valor D50 de la composición en forma de polvo.

50 Generalmente, la cantidad de composición en forma de polvo es $\leq 5,0$ por ciento en peso, o $\leq 4,0$ por ciento en peso, o $\leq 3,0$ por ciento en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas revestidas. En una realización, la cantidad de composición en forma de polvo es $\geq 0,05$ por ciento en peso, o $\geq 0,10$ por ciento en peso, o $\geq 0,20$ por ciento en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas revestidas. En una realización, la cantidad de composición en forma de polvo es $\geq 0,25$ por ciento en peso, o $\geq 0,30$ por ciento en peso, o $\geq 0,35$ por ciento en peso, o $\geq 0,40$ por ciento en peso, o $\geq 0,45$ por ciento en peso, basado en el peso total de las partículas poliméricas revestidas.

55 En una realización, las partículas poliméricas revestidas comprenden de un 0,10 a un 3,00 por ciento en peso, o de un 0,20 a un 2,50 por ciento en peso, o de un 0,30 a un 2,00 por ciento en peso, o de un 0,30 a un 1,50 por ciento en peso, o de un 0,40 a un 1,00 por ciento en peso de la composición en forma de polvo, basado en el peso de las partículas poliméricas revestidas.

En una realización, la relación en peso de la cantidad total de polvo inorgánico con respecto a la cantidad total de polvo orgánico es de 3,0 a 45,0, o de 3,0 a 40,0, o de 3,0 a 35,0, o de 3,0 a 25,0, o de 3,0 a 20,0. En una realización, la relación en peso de la cantidad total de polvo inorgánico con respecto a la cantidad total de polvo orgánico es de 3,0 a 15,0, o de 3,0 a 12,0, o de 3,0 a 9,0, o de 3,0 a 7,0, o de 3,0 a 5,0.

- 5 En una realización, la composición en forma de polvo reviste al menos un 50 %, o al menos un 60 %, o al menos un 70 %, o al menos un 80 %, o al menos un 90 %, o al menos un 95 % de la superficie total partícula polimérica.

El área superficial total de las partículas poliméricas se puede calcular a partir de las dimensiones promedio de las pellas de las partículas (por ejemplo, las pellas) y el peso de las partículas por gramo; o mediante un análisis BET (por ejemplo, utilizando un instrumento BET disponible de Micromeritics ASAP 2420). La cantidad de área superficial de las partículas poliméricas que se ha revestido con una composición en forma de polvo se puede determinar mediante inspección visual, típicamente con el uso de una lupa.

- 10 En una realización, las partículas poliméricas revestidas comprenden de un 0,02 a un 3,00 por ciento en peso, o de un 0,04 a un 2,50 por ciento en peso, o de un 0,06 a un 2,00 por ciento en peso, o de un 0,08 a un 1,50 por ciento en peso de la composición en forma de polvo, basado en el peso de las partículas poliméricas revestidas. En una realización, las partículas poliméricas revestidas comprenden de un 0,10 a un 1,60 por ciento en peso, o de un 0,20 a un 1,40 por ciento en peso, o de un 0,30 a un 1,20 por ciento en peso, o de un 0,40 a un 1,00 por ciento en peso, o de un 0,60 a un 0,80 por ciento en peso de la composición en forma de polvo, basado en el peso de las partículas poliméricas revestidas.

- 15 En una realización, la cantidad total de polvo orgánico más la cantidad total de polvo inorgánico comprende $\geq$ un 90 % en peso, o $\geq$ un 91 % en peso, o $\geq$ un 92 % en peso, o $\geq$ un 93 % en peso, o $\geq$ un 94 % en peso, o $\geq$ un 95 % en peso, o $\geq$ un 96 % en peso, o $\geq$ un 97 % en peso, o $\geq$ un 98 % en peso, o $\geq$ un 99 % en peso del peso total de la composición en forma de polvo.

Aglutinante

- 25 Los aglutinantes son aquellos agentes que mantienen o fijan la composición en forma de polvo a las partículas poliméricas, de manera que, en condiciones normales de manipulación y transporte, una cantidad mayoritaria de la composición en forma de polvo permanece sobre las partículas poliméricas.

- 30 En una realización, la composición comprende además un aglutinante. En una realización, al menos una parte del aglutinante reviste al menos una parte de la superficie total de las partículas poliméricas, para formar un revestimiento de aglutinante, y de tal manera que el revestimiento de aglutinante se encuentra entre las partículas poliméricas y el revestimiento formado a partir de la composición en forma de polvo.

- 35 El tipo de aglutinante y su cantidad varían, dependiendo de la composición en forma de polvo, el polímero y otros componentes de la composición. Los aglutinantes preferidos son aquellos en los que la viscosidad no sea tan elevada, de modo que el aglutinante resulte difícil de aplicar. Por otro lado, la viscosidad no debería ser tan baja, de manera que resulte un exceso de la composición en forma de polvo. Generalmente, son útiles los aceites con una viscosidad dentro del intervalo de 50 ($5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) a 60.000 centistokes ($0,06 \text{ m}^2/\text{s}$), o de 100 ($1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 10.000 centistokes ($0,01 \text{ m}^2/\text{s}$), a 25°C.

- 40 En una realización, el aglutinante está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: aceites de silicona (o fluidos de silicona); poli(poliol de éter); aceites de hidrocarburos alifáticos, tales como aceite mineral; y alcanos o alquenos que tienen de siete a 18 átomos de carbono, y en los que uno o más carbonos están opcionalmente sustituidos con OH, CO_2H o ésteres. Los aglutinantes también incluyen aceites naturales, tales como aceites de ricino, maíz, semilla de algodón, oliva, colza, soja, girasol, otros aceites vegetales y animales, así como también aceites nafténicos, parafínicos, aromáticos y de silicona (o fluidos de silicona) y ésteres, alcoholes y ácidos de dichos aceites o sus emulsiones. Las sustancias, que a menudo se emplean como plastificantes o adhesivos, también pueden ser útiles como aglutinantes.

- 45 En una realización, el aglutinante es un polímero de siloxano que tiene la fórmula estructural $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^1)-\text{O}-$ en la que los grupos R^1 son grupos hidrocarbilo C_1-C_{18} . Los grupos hidrocarbilo particularmente preferidos incluyen grupos alifáticos y aromáticos. Un grupo particularmente preferido para R^1 es un grupo metilo. Estos materiales están disponibles comercialmente en Dow Corning.

- 50 En una realización, el aglutinante está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: poli(poliol de éter); aceites de hidrocarburos alifáticos; alcanos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, y opcionalmente sustituidos con OH, CO_2H o ésteres; alquenos que tienen de 7 a 18 átomos de carbono, y opcionalmente sustituidos con OH, CO_2H o ésteres; aceites naturales; aceites nafténicos; aceites parafínicos; aceites aromáticos; aceites de silicona (o fluidos de silicona); y combinaciones de los mismos. En una realización, el aglutinante es un aceite de silicona (o fluido de silicona).

- 55 En una realización, la composición comprende de un 0,010 a un 0,050 por ciento en peso, o de un 0,015 a un 0,04 por ciento en peso, o de un 0,020 a un 0,035 por ciento en peso del aglutinante, basado en el peso total de las partículas poliméricas revestidas.

En una realización, el aglutinante tiene una viscosidad, a 25 °C, de 200 (0,0002 m²/s) a 2000 cSt (0,002 m²/s), o de 250 (0,00025 m²/s) a 1800 cSt (0,0018 m²/s), o de 300 (0,0003 m²/s) a 1500 cSt (0,0015 m²/s), o de 300 (0,0003 m²/s) a 1000 cSt (0,001 m²/s), o de 300 (0,0003 m²/s) a 500 cSt (0,0005 m²/s).

- 5 El aglutinante se puede emplear en forma purificada, en disoluciones, emulsiones o mezclas. La mezcla de la composición en forma de polvo y las partículas poliméricas se debe mantener al mínimo, especialmente cuando se utilizan aglutinantes no termoplásticos. Demasiada mezcla puede tener como resultado la segregación superficial, lo que se traducen en capas no homogéneas.

Procesos de revestimiento

- 10 Los ejemplos de equipos/procesos de mezcla incluyen cualquier medio mecánico para mover las partículas poliméricas, tal como, por ejemplo, un simple volteo de un frasco, o mezcla en un recipiente giratorio cónico, mezclador de cinta, tambor volteador, mezclador de paletas, cazoleta de aglomeración y operaciones de lecho fluidizado. En una realización, el proceso de revestimiento incluye el uso de un transportador neumático, bajo aire o gas inerte. Una agitación moderada, agitación o incluso una distancia corta de transporte en un transportador de tornillo puede ser suficiente para una adecuada distribución del agente o agentes. El tipo de contacto empleado puede ser el mismo o
- 15 diferente para el aglutinante y la composición en forma de polvo, si las partículas poliméricas se ponen en contacto con el agente de aglutinante y la composición en forma de polvo en momentos independientes.

- 20 El contacto de los agentes (aglutinante y/o composición en forma de polvo) y las partículas poliméricas se puede llevar a cabo a cualquier temperatura, a la cual el agente no se evapore, solidifique, se vuelva demasiado viscoso o reaccione significativamente con las partículas poliméricas. Dichas temperaturas a menudo varían, dependiendo de los componentes de las partículas poliméricas revestidas, pero típicamente son de -10°C a 150°C, de forma adicional de 0°C a 60°C, o de 5°C a 35°C.

- 25 En algunas situaciones, puede que no resulte deseable utilizar un aglutinante. Dichas situaciones incluyen, por ejemplo, cuando el aglutinante interfiere con la aplicación de uso final de las partículas poliméricas. Además, en algunas situaciones, puede resultar deseable minimizar la cantidad de composición en forma de polvo. De esta manera, se puede minimizar el polvo ambiental no asociado (de la composición en forma de polvo). También resulta ventajoso reducir la cantidad de composición en forma de polvo si, por ejemplo, se están preparando películas a partir de la composición final y las propiedades ópticas son importantes.

- 30 Las composiciones que no requieren un aglutinante emplean los mismos tipos de partículas poliméricas y composiciones en forma de polvo comentados con anterioridad. En una realización, la cantidad de composición en forma de polvo puede ser $\leq$ un 3,0, $0 \leq$ un 2,0, $0 \leq$ un 1,5, $0 \leq$ un 1,0, $0 \leq$ un 0,5 o $0 \leq$ un 0,3 por ciento en peso, basado en el peso de las partículas poliméricas revestidas. En consecuencia, la cantidad eficaz de composición en forma de polvo es típicamente $\geq$ un 0,08 o $\geq$ un 0,10 o $\geq$ un 0,15 por ciento en peso, basado en el peso de las partículas poliméricas revestidas.

- 35 En una realización, la composición en forma de polvo se adhiere mecánicamente a las partículas poliméricas. En una realización, el proceso comprende adherir mecánicamente una cantidad eficaz de composición en forma de polvo a más de aproximadamente un 40 por ciento, más de aproximadamente un 50 por ciento, más de aproximadamente un 60 por ciento de la superficie total de las partículas poliméricas. De esta manera, las partículas poliméricas, que tienen una cantidad eficaz de composición en forma de polvo adherida, servirán como barrera para evitar que un gran número de partículas poliméricas que no tengan una cantidad eficaz de composición de polvo adherida se aglomeren o
- 40 experimenten formación de bloques. La profundidad a la que se intercala la partícula y la cantidad de composición en forma de polvo determinan el espesor de la capa de composición en forma de polvo sobre las partículas poliméricas. Este espesor, por supuesto, también varía, dependiendo del tipo de polímero, el tamaño de las partículas, el tipo de composición en forma de polvo y la cantidad deseada de composición en forma de polvo, como viene determinado por el límite elástico no confinado. Estas características de revestimiento se pueden medir, por ejemplo, mediante
- 45 microscopía electrónica de barrido (SEM).

- La composición en forma de polvo se puede adherir mecánicamente a las partículas poliméricas de cualquier manera. Esto se puede lograr simultáneamente con, o después de, la formación de partículas. Una forma de lograr esto es, por ejemplo, mediante el revestimiento por impacto de las partículas poliméricas, de modo que la cantidad deseada de composición en forma de polvo se adhiera a la cantidad deseada de partículas poliméricas. Esto se puede facilitar mediante el uso de vapor.
- 50

- Otra forma de adherir mecánicamente la composición en forma de polvo consiste en reblandecer las partículas poliméricas, ya sea antes, simultáneamente o después del contacto de las partículas poliméricas con la composición en forma de polvo. El reblandecimiento se puede realizar de cualquier manera, siempre que la superficie se reblandezca lo suficiente para adherir una cantidad eficaz de la composición en forma de polvo a la superficie exterior de las partículas poliméricas. Sin embargo, las partículas poliméricas no se deben reblandecer tanto que ya no queden partículas discretas, es decir, las partículas poliméricas no se deben fundir o adherir entre sí. En general, normalmente se puede apreciar (por ejemplo, mediante observación visual) que la superficie de las partículas poliméricas se vuelve ligeramente pegajosa y lista para el revestimiento. El punto en el que esto sucede varía según el polímero y el tipo de
- 55

composición en forma de polvo empleada. La elección del método de reblandecimiento varía, dependiendo del tipo de polímero, el tipo de composición en forma de polvo y los resultados deseados. Generalmente, se puede emplear calentamiento por aire caliente, radiación (UV, IR, visible), calentamiento por contacto o una combinación de los mismos. En general, normalmente se puede observar cuando las partículas se han calentado de forma suficiente, porque la superficie de las partículas poliméricas se vuelve ligeramente pegajosa y lista para el revestimiento. Como se ha comentado, el momento en el que esto sucede varía según el tipo de polímero, el tamaño de las partículas y el tipo de composición en forma de polvo empleada.

Artículos

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. Los artículos incluyen, pero sin limitación, artículos moldeados por inyección, artículos termoconformados y espumas. Los artículos adicionales incluyen dispositivos médicos (por ejemplo, manguitos de presión y dispositivos de estabilización); artículos hinchables (por ejemplo, juguetes, embarcaciones, cojines y muebles), láminas (por ejemplo, toldos, carteles, anuncios, carpas, lonas y revestimientos para piscinas, estanques o vertederos), encuadernaciones de libros, soportes (por ejemplo, bolsas deportivas y mochilas) y piezas para automóvil. Los artículos preferidos incluyen piezas para automóvil.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso y todos los métodos de ensayo están vigentes a la fecha de presentación de la presente divulgación.

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales, que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Cualquier producto de reacción o producto de descomposición normalmente está presente en cantidades traza o residuales.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero engloba de este modo el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas, tales como residuos de catalizador, en y/o dentro de un polímero.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término interpolímero engloba de este modo el término copolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno, (basado en el peso de polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "interpolímero basado en olefinas", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno, (basado en el peso de interpolímero), y uno o más comonómeros.

La expresión "copolímero basado en olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno, (basado en el peso de copolímero) y un comonómero, como los dos únicos tipos de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "interpolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de interpolímero) y uno o más comonómeros.

La expresión "copolímero basado en etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de copolímero), y un comonómero, como los dos únicos tipos de monómero.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de interpolímero), y al menos una α -olefina.

- La expresión "copolímero de etileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, un 50 % en peso o una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso de copolímero), y una α-olefina, como los dos únicos tipos de monómero.
- 5 La expresión "interpolímero de etileno/α-olefina/dieno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, monómero de etileno, una α-olefina y un dieno. Normalmente, el "interpolímero de etileno/α-olefina/dieno" comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno, basada en el peso de interpolímero.
- 10 La expresión "polímero basado en propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de polímero) y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.
- La expresión "interpolímero basado en propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso del interpolímero) y uno o más comonómeros.
- 15 La expresión "copolímero basado en propileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de copolímero) y un comonómero, como los dos únicos tipos de monómero.
- La expresión "interpolímero de propileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de interpolímero) y al menos una α-olefina.
- 20 La expresión "copolímero de propileno/α-olefina", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de copolímero) y una α-olefina, como los dos únicos tipos de monómero.
- La expresión "interpolímero de propileno/etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de interpolímero) y al menos etileno.
- 25 La expresión "copolímero de propileno/etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso de copolímero) y etileno, como los dos únicos tipos de monómero.
- 30 La frase "revestimiento sobre al menos una parte de la superficie total de las partículas poliméricas", como se usa en la presente memoria, se refiere a un revestimiento de superficie sobre $\geq$ un 10 % del área superficial total de las partículas. El área superficial total de las partículas se puede calcular a partir de las dimensiones promedio de las pellas de partículas (por ejemplo, pellas) y el peso de partículas por gramo; o mediante un análisis BET (por ejemplo, utilizando un instrumento BET disponible de Micromeritics ASAP 2420). La cantidad de área superficial de las partículas poliméricas que se ha revestido con una composición en forma de polvo se puede determinar mediante inspección visual, típicamente con el uso de una lupa. En una realización, la composición en forma de polvo reviste $\geq$ 20 %, o $\geq$ 30 %, o $\geq$ 40 %, o $\geq$ 50 %, o $\geq$ 60 %, o $\geq$ 70 %, o $\geq$ 80 %, o $\geq$ 90 %, o $\geq$ 95 % de la superficie total de las partículas.
- 35 La expresión "polvo inorgánico", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico que no contiene el elemento carbono, con la excepción de óxidos de carbono, por ejemplo, carbonato cálcico y sulfuros de carbono, por ejemplo, disulfuro de carbono.
- 40 La expresión "polvo orgánico", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico que contiene el elemento carbono, con la excepción de óxidos de carbono, por ejemplo, carbonato cálcico, y sulfuros de carbono, por ejemplo, disulfuro de carbono.
- La expresión "polvo polimérico", como se usa en la presente memoria, en referencia a una composición en forma de polvo, se refiere a partículas poliméricas finas que tienen un valor D50 menor que el valor D50 de las partículas poliméricas. Normalmente, el polímero en forma de polvo tiene un valor D50 $\leq$ 200 micrómetros, y de forma adicional un valor D50 $\leq$ 150 micrómetros, además un valor D50 $\leq$ 100 micrómetros.
- 45 Como se usa en la presente memoria, "adherido mecánicamente" se refiere a las partículas unidas físicamente de la composición en forma de polvo sobre las partículas poliméricas; por ejemplo, las partículas de la composición en forma de polvo se intercalan en las superficies de las partículas poliméricas.
- 50 Los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se divulga de forma específica como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consistir esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente,

etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no resulten esenciales para la operabilidad. La expresión "consistir en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente indicado o listado.

Métodos de ensayo

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D792 (ASTM D4703, A1 Proc C, ensayo en 1 hora).

- 5 El Índice de fusión (I_2) de un polímero basado en etileno se mide a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, según ASTM D-1238. El Índice de fluidez (I_5) se mide a 190°C bajo una carga de 5 kg, según ASTM D-1238. El Índice de fluidez (I_{10}) se mide a 190°C bajo una carga de 10 kg, según ASTM D-1238. El Índice de fluidez (I_{21}) se mide a 190°C bajo una carga de 21,6 kg, según ASTM D-1238. El caudal en masa fundida (MFR) de un polímero basado en propileno se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 230°C/2,16 kg. El caudal en masa fundida (MFR) de los compuestos de TPO se midió sobre pellas secas de acuerdo con ASTM D-1238, condición 230°C/2,16 kg.

- 15 Calorimetría diferencial de barrido (DSC): La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo utilizando un TA Instruments Discovery DSC, equipado con una unidad de enfriamiento RCS y un dispositivo automático de toma de muestra. Se utilizó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se comprimió para dar lugar a una película delgada, a 190°C, en una prensa hidráulica Carver, a una presión de 20.000 psi (137,8 MPa), y durante un tiempo de 4 minutos, seguido de enfriamiento a una temperatura de 23°C, a una presión de 20.000 psi (137,8 MPa) durante un tiempo de 1 minuto. Aproximadamente de 3 a 10 mg de material se cortaron a partir de la película prensada, se pesaron, se colocaron en una cazoleta de aluminio ligero y se cerró con tapa. El comportamiento térmico de las muestras se investigó utilizando el siguiente perfil de temperatura: la muestra se calentó rápidamente a 180°C y se mantuvo isotérmicamente durante 5 minutos. Después, la muestra se enfrió a -90°C, a 10°C/min, y se mantuvo isotérmicamente durante 5 minutos. A continuación, la muestra se calentó a 150°C a 10°C/min. Se utilizaron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento para el análisis. La temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y calor de entalpía (ΔH_m) se obtuvieron a partir de los datos de segundo calentamiento. La temperatura de cristalización (T_c) se obtuvo a partir de los datos de primer enfriamiento. El valor de T_g se determinó mediante el método de media altura. Los valores de T_m y T_c se determinaron como el pico de la endotermia de fusión y exoterma de cristalización, respectivamente. El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la curva de segundo calentamiento, entre un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % crist. = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

- 20 Reología de espectroscopia mecánica dinámica (DMS): La reología de los copolímeros de la invención y comparativos se midió en un Sistema de Expansión Reométrica Avanzado (ARES), equipado con placas paralelas de acero inoxidable de "25 mm". Se realizaron barridos de frecuencia dinámica a temperatura constante, en el intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s, bajo purga de nitrógeno a 190°C. Se moldearon por compresión muestras de aproximadamente "25,4 mm de diámetro" y "3,2 mm de espesor" en una prensa hidráulica Carver en caliente a una temperatura de 190 °C, a una presión de 20.000 psi (137,8 MPa), durante un tiempo de cuatro minutos, seguido de enfriamiento a una temperatura de 23°C, una presión de 20.000 psi (137,8 MPa), durante un tiempo de un minuto. La muestra se colocó en la placa inferior y se dejó fundir durante cinco minutos. A continuación, las placas se cerraron hasta una separación de 2,0 mm y la muestra se recortó a "25 mm de diámetro". Se dejó equilibrar la muestra a 190°C durante cinco minutos, antes de comenzar el ensayo. La viscosidad del complejo se midió a una amplitud de deformación constante de un 10 %. Se presentan la viscosidad a 0,1 rad/s ($V_{0,1}$) y 100 rad/s (V_{100}), junto con la relación ($V_{0,1}/V_{100}$) de los dos valores de viscosidad.

- 30 Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC): Se utilizó un sistema de cromatografía de permeabilidad de gel de alta temperatura (GPC IR) que constó de un detector de concentración de infrarrojos (IR-5) de PolymerChar Inc (Valencia, España) para la determinación del peso molecular (MW) y la distribución del peso molecular (MWD). El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El compartimento del dispositivo automático de toma de muestra se hizo funcionar a 160°C y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150°C. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de 20 micrómetros de Polymer Laboratories Mixed A LS. El disolvente cromatográfico (TCB) y el disolvente de preparación de muestra procedían de la misma fuente de disolvente, con 250 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) y burbujeo de nitrógeno. Las muestras se prepararon a una concentración de "2 mg/ml en TCB". Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante dos horas. El volumen de inyección fue de 200 µl y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.

- 40 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 disoluciones patrón de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. Los pesos moleculares de las disoluciones patrón oscilaron entre 580 y 8.400.000 g/mol, y se dispusieron en seis mezclas de "cóctel", con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales.

- 55 Los pesos moleculares de los picos de disolución patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1)$$

en la que B tiene un valor de 1,0, y el valor de A determinado experimentalmente es alrededor de 0,41. Se utilizó un

polinomio de tercer orden para ajustar los respectivos puntos de calibración de polietileno equivalente, obtenidos a partir de la ecuación (1), a sus volúmenes de elución observados de disoluciones patrón de poliestireno. El número, peso y pesos moleculares promedio $\bar{z}$ se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} \quad (2)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} \quad (3)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} \quad (4),$$

en las que w_i es la fracción en peso del componente i -ésimo y M_i es el peso molecular del componente i -ésimo. El valor de MWD se expresó como la relación entre el peso molecular promedio expresado en peso ($\bar{M}_w$) y el peso molecular promedio expresado en número ($\bar{M}_n$).

- 10 El valor exacto de A se determinó ajustando el valor A en la ecuación (1), hasta que $\bar{M}_w$ calculado usando la ecuación (3) y el polinomio de volumen de retención correspondiente, coincidieron con el valor de $\bar{M}_w$ conocido de 120.000 g/mol de un homopolímero de polietileno lineal convencional de referencia.

Distribución de tamaño de partícula (D50, D10, D90)

- 15 La distribución de tamaño de partícula se puede medir utilizando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser Beckman Coulter LS 13 320, equipado con el módulo de líquido universal. Este instrumento utiliza los principios de la dispersión de luz, donde se mide el patrón angular de luz dispersada por las partículas. Este patrón de luz dispersada se alimenta a continuación a un algoritmo de desconvolución para obtener una distribución de tamaño. Este equipo funciona según el principio primero de la física y, por tanto, no está calibrado. El patrón de dispersión se puede ver afectado por el índice de refracción complejo de las partículas y por el del medio circundante, por lo que para una precisión máxima, el modelo tiene en cuenta el índice de refracción complejo de las partículas y el medio de suspensión. El índice de refracción complejo consta de una parte real y una parte imaginaria. La parte real se caracteriza por la curvatura de la luz, a medida que se propaga de un medio a otro, y la parte imaginaria, o compleja, representa el coeficiente de absorción del material. El índice de refracción utilizado en la medición de la distribución de tamaño fue "1,46 + 0,05i" para estearato de calcio y "1,57 + 0,05" para talco. Las pautas para la elección del índice de refracción se pueden encontrar en el manual de operación del LS 13 320, proporcionado por Beckman Coulter (Florida, EE.UU.).
- 25

- La muestra (partículas) se suspende en alcohol isopropílico y a continuación se somete a tratamiento por ultrasonidos durante cinco minutos en un baño de ultrasonidos (modelo Fisher Scientific FS-14) y luego se inyecta en el módulo de líquido universal, que funciona a una velocidad de bombeo de 50. El diámetro mediano en volumen (D50, típicamente en micrómetros) se define como el diámetro de partícula, donde la mitad de la distribución en volumen reside por encima de este punto y la otra mitad por debajo de este punto. El valor de D10 se define como el diámetro de partícula en el que un 10 % de la distribución en volumen se encuentra por debajo de este punto (D10). El valor de D90 se define como el diámetro de partícula, en el que un 90 % de la distribución en volumen se encuentra por debajo de este punto (D90). La distribución másica se puede calcular multiplicando por la densidad de las partículas.
- 30

- 35 Ensayo de fluidez: El embudo de ensayo convencional consiste en un embudo de vidrio de ángulo pronunciado con una descarga de 1,25" (3,2 cm) de diámetro. Se introdujeron 2500 g de pellas en el embudo y se midió la velocidad de descarga, registrando con precisión el tiempo de descarga con un cronómetro. Las muestras se curaron a 37°C, para simular las temperaturas más cálidas esperadas durante el transporte o almacenamiento. El curado se llevó a cabo durante un máximo de 12 semanas. La medición del caudal se llevó a cabo siempre a una temperatura de pella de 21°C. Antes de cada medición, las pellas se dejaron a temperatura ambiente, durante 24 horas, antes de cada medición de flujo.
- 40

Fuerza de formación de bloques

Método de ensayo: límite elástico no confinado

- 45 Se introdujo una cantidad suficiente de pellas revestidas o no revestidas en un cilindro de 2 pulgadas (5,1 cm) de diámetro (DI), con una relación de altura con respecto a diámetro de 2,5, de modo que el nivel de pellas estuviera al nivel de la

parte superior del cilindro (típicamente 100-120 gramos de pellas). El cilindro estaba formado por dos mitades unidas, en la dimensión vertical, mediante una abrazadera de manguito. Las pellas se sometieron a una tensión de consolidación de 195 lb/pie² (605 kg/m²) a 37°C (horno estático, atmósfera ambiente). Las pellas permanecen bajo esta tensión consolidada durante 6 semanas. Para medir el límite elástico no confinado (UYS) a 21°C, se sacó el cilindro del horno; se retiró la carga de consolidación y se dejaron enfriar las pellas (en el cilindro) durante la noche a temperatura ambiente (21 °C) y atmósfera, para obtener una muestra final de pellas consolidadas. Para medir el límite elástico no confinado (UYS) a 0°C, se sacó el cilindro del horno; se retiró la carga de consolidación y las pellas (en el cilindro) se dejaron enfriar durante la noche en una cámara ambiental, ajustada a 0°C, atmósfera ambiente, para obtener una muestra final de pellas consolidadas. El cilindro se colocó en la plataforma de una máquina de ensayo INSTRON. Las dos mitades del cilindro se separaron, después de retirar la abrazadera de manguito. Si las pellas de la muestra consolidada fluyen de forma complemente libre, no adoptan la forma de cilindro y simplemente se acumulan en una pila. Si la masa consolidada de pellas adopta la forma de cilindro, se utiliza una máquina INSTRON para medir la fuerza máxima requerida para aplastar el cilindro. Las pellas consolidadas se trituran usando un bastidor INSTRON 5543, para medir la fuerza máxima necesaria para romper la "forma cilíndrica" de las pellas consolidadas. Las pellas consolidadas se colocan en el INSTRON en dirección vertical- la dimensión más larga es la dirección vertical. Para este ensayo se usó una tasa de deformación constante de 2 mm/min (temperatura ambiente). Para asegurar la consistencia de los datos, cada composición (pellas revestidas) se midió dos veces y se presentó el valor promedio.

El límite elástico no confinado (UYS) se calculó de la siguiente manera:

$$\text{UYS (libras/pie}^2\text{)} = \text{Fuerza Máxima} / \text{área de sección transversal del cilindro.}$$

El valor de UYS es indicativo de la fuerza de formación de bloques (cuanto mayor es el límite elástico no confinado, mayor es la fuerza de formación de bloques). Un valor cero corresponde a pellas que fluyen de forma libre.

Módulo de flexión: El módulo de flexión (módulo secante al 1 %) se midió de acuerdo con ASTM D790, usando barras de tracción de Tipo 1 moldeadas por inyección, ASTM D638 (véase sección experimental a continuación). Se utilizó una velocidad de ensayo de 0,05 pulg/min (0,13 cm/min). Se sometieron a ensayo cinco muestras para cada muestra y se presentó el módulo secante promedio al 1 %.

Resistencia al impacto de Izod: El ensayo de Izod en probeta entallada se realizó de acuerdo con ASTM D256 usando barras de tracción tipo 1 moldeadas por inyección, ASTM D638 (véase la sección experimental siguiente). Los ensayos se realizaron a temperaturas de 23°C, 0°C y -40°C. Se sometieron a ensayo cinco muestras para cada muestra, a cada temperatura, y se presentó la resistencia al impacto promedio para cada muestra a cada temperatura.

Ensayo de impacto con dardo: Los ensayos multiaxiales de impacto con dardo se realizaron en un sistema de impacto de torre de caída INSTRON CEAST 9350 (Dynatup), equipado con una cámara ambiental y asistido por resorte, de acuerdo con ASTM D3763. Se sometieron a ensayo discos moldeados por inyección de cuatro pulgadas (10,2 cm) de diámetro y "0,125 pulgadas (0,32 cm) de espesor" (véase la sección experimental siguiente). Los discos se acondicionaron a la temperatura de ensayo, durante al menos cuatro horas, antes del ensayo. Las muestras se sacaron del congelador y se colocaron en una cámara ambiental a la temperatura de ensayo especificada. Se utilizó una velocidad de ensayo de 6,7 m/s, con una masa total de ensayo de 29,131 kg, y "12,7 mm de diámetro" tup. Se sometieron a ensayo cinco muestras para cada muestra, a cada temperatura. Las muestras se sometieron a ensayo a -10°C, -20°C y -30°C. Las muestras sometidas a ensayo se caracterizaron por separado como dúctiles (sin fisuración o ausencia de material en la parte sometida a ensayo); fisuradas (se apreció fisuración de la parte sometida a ensayo, pero sin ausencia de material en la parte sometida a ensayo); o frágiles (el material de la parte sometida a ensayo se rompió o la pieza se partió en múltiples piezas por separado). A continuación, se calculó el porcentaje de ductilidad de acuerdo con la Ecuación A siguiente:

$$\% \text{ de Ductilidad} = (\text{Nd} * 1 + \text{Nc} * 0,5) / (\text{Nd} + \text{Nc} + \text{Nd}) * 100 \quad (\text{Ec. A})$$

en la que Nd = número de muestras dúctiles; Nc = número de muestras fisuradas; y Nb = número de muestras frágiles.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma.

Ejemplos

A) Materiales

ENGAGE 8842 (I2 = 1,0 g/10 min; densidad = 0,857 g/cc), disponible en The Dow Chemical Company.

ENGAGE 8100 (I2 = 1,0 g/10 min; densidad = 0,870 g/cc), disponible en The Dow Chemical Company.

ENGAGE 8200 (I2 = 5,0 g/10 min; densidad = 0,870 g/cc), disponible en The Dow Chemical Company.

ENGAGE 8137 (I2 = 11,8 g/10 min; densidad = 0,865 g/cc), disponible en The Dow Chemical Company.

Polvo inorgánico para revestimiento: Talco: TALCRON MP 10-52 disponible en Specialty Minerals.

Polvo orgánico para revestimiento: Estearato de calcio (CaSt): SYNPRO CaSt 500B, disponible en Valerus.

Aglutinante para revestimiento: polidimetilsiloxano (fluido de silicona XIAMETER PMX-200 - 350 cSt a 25°C), disponible en Dow Corning.

5 Polipropileno (PP) para cada formulación de TPO: ADSTIF HA801U (MFR = 65 g/10 min; densidad = 0,898 g/cc) es un poli(homopolímero de propileno) nucleado disponible en LyondellBasell Industries.

Talco para compuesto de TPO: Talco JETFIL 700C disponible en Imerys.

Antioxidante para compuesto de TPO: polvo antioxidante IRGANOX B 225 disponible en BASF.

B) Polimerizaciones (Copolímeros 1 y 2)

10 Los copolímeros de la invención se prepararon usando un reactor de bucle individual que operaba en condiciones de estado estacionario. Los catalizadores y cocatalizadores fueron los siguientes: el catalizador fue circonio, [2,2"-[1,3-propanodibis(oxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-
suministrado por Boulder Scientific; el cocatalizador-1 fue una mezcla de sales de metildi(alquil C14-18)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)-borato, preparada por medio de reacción de una trialkilamina de cadena larga (ARMEEN M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C6F5)4], sustancialmente como se divulga en el documento
15 USP 5.919.983, Ej. 2 (no se llevó a cabo purificación adicional) suministrado por Boulder Scientific; y el cocatalizador-2 fue metilalumoxano modificado (MMAO) Tipo 3A (no se llevó a cabo purificación adicional) suministrado por Akzo Nobel.

20 Todos los materiales (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza e intervalo de ebullición estrecho, ISOPAR E, disponible comercialmente en Exxon Mobil Corporation), se purificaron con tamices moleculares, antes de introducirlos en el entorno de reacción. Se suministró hidrógeno en cilindros presurizados, en forma de calidad de alta pureza, y no se purificó de forma adicional. La corriente de alimentación de monómero de reactor (etileno) se presurizó por encima de la presión de reacción a 525 psig (3,6 MPa). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presurizó por encima de la presión de reacción a 525 psig (3,6 MPa). Los componentes catalíticos individuales se diluyeron a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizaron por encima de la presión de reacción a 525 psig (3,6 MPa).

25 Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con caudalímetros másicos y se controlaron de forma independiente. El reactor de polimerización en disolución continua fue un bucle controlado. El reactor tenía un control independiente de todas las alimentaciones nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes catalíticos. Se controló la temperatura de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor de 5°C a 50°C, y típicamente 30°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. Se introdujo la nueva alimentación de comonómero al reactor de polimerización con la alimentación de
30 disolvente.

Se controló la alimentación de componente catalítico principal para mantener la concentración de monómero de reactor en un valor objetivo específico. Se alimentaron los dos componentes cocatalíticos, basándose en las relaciones molares especificadas con respecto al componente catalítico principal. Inmediatamente después de cada nueva
35 ubicación de inyección (alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclaron con el contenido de reactor de polimerización en circulación. El contenido de cada reactor se hizo circular de forma continua a través de intercambiadores de calor, para mantener el entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contenía disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) abandonó el bucle del reactor y luego se puso en contacto con agua para
40 detener la reacción. Además, en este punto se pueden agregar diversos aditivos, como antioxidantes. A continuación, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, donde el polímero se elimina del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonómero que no han reaccionado. Se recicló el disolvente (más los componentes disueltos). La corriente reciclada se purificó antes de volver a entrar en el reactor. La masa fundida polimérica separada y desvolatilizada se bombeó a través de una boquilla y se sometió a formación de pellas. Las
45 pellas tenían una forma aproximadamente esférica y de aproximadamente 3 a 6 mm de diámetro.

Las condiciones del proceso para producir el copolímero de la invención se proporcionan en la Tabla 1. Las propiedades de los copolímeros de la invención (Ejemplos 1 y 2) y los copolímeros comparativos (Ejemplos A-D) se recogen en la Tabla 2.

Tabla 1: Condiciones de polimerización para copolímeros de EO de la invención

Nombre	1	2
Conc. de metal catalítico, ppm de metal	7,4	7,4
Flujo de disolución catalítica, lb/h (kg/h)	1,10 (0,5)	1,03 (0,47)
Conc. de cocatalizador-1, ppm de cocat	372	372
Flujo de disolución de cocatalizador-1, lb/h (kg/h)	1,14 (0,52)	1,09 (0,49)
Concentración de cocatalizador-2, ppm Al	61	61
Flujo de disolución de cocatalizador-2, lb/h (kg/h)	1,58 (0,72)	1,55 (0,68)
Temperatura del reactor, °C	169	169
Flujo de disolvente, lb/h (kg/h)	497 (225,4)	498 (225,9)
Flujo de etileno, lb/h (kg/h)	118 (53,5)	119 (54)
Flujo de octeno, lb/h (kg/h)	305 (138,3)	293 (132,9)
Flujo de hidrógeno, parece	1446	2006
Conversión de etileno, %	86	87
Concentración de polímero, %	36	33
Tasa de producción, lb/h (kg/h)	222 (100,7)	206 (93,4)

Tabla 2: Propiedades de copolímeros de etileno/octeno (OE) comparativos y de la invención

Ej.	A ENGAGE 8842	B ACTIVAR 8100	C ACTIVAR 8200	1	D ENGAGE 8137	2
Densidad, g/cc	0,857	0,870	0,870	0,859	0,865	0,859
I2 (190°C), g/10 min	1,0	1,0	5,0	4,6	11,8	13,1
I10/I2	8,0	7,7	7,4	7,5	7,1	7,1
Mn, kg/mol	55.050	48.480	33.290	40.412	29.980	32.975
Mw, kg/mol	121.310	108.630	71.820	106.774	60.760	64.870
Mw/Mn	2,20	2,24	2,16	2,64	2,03	1,97
Tc, °C	23	43	46	26	40	26
Tg, °C	-58	-52	-52	-61	-53	-61
Tm, °C	39	61	64	45	57	46
ΔHm, J/g	43	50	89	44	48	43
V0.1, Pa·s (190°C)	8.679	7.936	1.511	1.907	692	638
V100, Pa·s (190°C)	1.478	1.546	683	730	422	404
V0.1/V100	5,9	5,1	2,2	2,6	1,6	1,6

5 C) Revestimiento en forma de polvo y aplicación de polvo a pellas poliméricas

Se mezclaron en seco dos polvos (80 % en peso de talco y 20 % en peso de CaSt) a temperatura ambiente, en un recipiente, con un mezclador manual de alta velocidad con impulsor de turbina, durante al menos 15 minutos, para formar una mezcla homogénea (composición en forma de polvo). La acción de mezcla fue tanto convectiva como de alta cizalladura. El tamaño del lote fue de 100 gramos. Las pellas (2500 gramos, copolímero 1 o copolímero 2) se revistieron primero con el aceite de polidimetilsiloxano anterior (aglutinante) mediante pulverización, mientras se volteó en un mezclador de tambor discontinuo (25 1/2" (64,8 cm) de diámetro y 6 1/4" (15,9 cm) de largo), a temperatura ambiente (RPM = 8). Las pellas pulverizadas se voltearon, hasta lograr un revestimiento sustancial con el aglutinante. Las pellas revestidas con aceite se transfirieron a continuación a una bolsa grande (5 galones (18,9 l)) y la composición en forma de polvo se añadió en incrementos de "un 25 % en peso de composición en forma de polvo", basado en el peso total del nivel de revestimiento deseado de la composición en forma de polvo. El contenido de las bolsas se mezcló durante un minuto entre cada adición. La acción de mezcla de la bolsa fue mecánicamente similar a un

mezclador de paletas con mezcla por convección y cizalladura. La composición de aglutinante y polvo se aplicó a pellas revestidas con aglutinante. La cantidad de polidimetilsiloxano fue "250 ppm", basada en el peso de las partículas poliméricas sin revestimiento; y la cantidad de la composición en forma de polvo fue de 6.000 ppm basado en el peso de partículas poliméricas sin revestimiento. Las partículas poliméricas revestidas se sometieron a ensayo para determinar la fluidez y la formación de bloques.

La fluidez y la formación de bloques de las partículas poliméricas revestidas se muestran en la Tabla 3. Una fluidez superior a 150 g/s se considera un flujo suficiente de pellas, por ejemplo, para una alimentación adecuada de pellas a un extrusor de husillo gemelar.

Tabla 3: Fluidez y Formación de bloques de partículas poliméricas revestidas

Tipo	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.
Copolímero EO	A	1	D	2
EO I2, dg/min	1,0	4,6	11,8	13,1
Densidad EO, g/cc	0,857	0,859	0,865	0,859
Revestimiento EO	3500 ppm de talco	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)	3500 ppm de talco	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)
Fluidez después de curar 12 semanas a 37°C, g/s	-	233	-	224
Límite de elasticidad no confinado a 0°C, después de curar a 37 ° C durante 6 semanas (lb/ft ²) (kg/m ²)	-	580 (2.807,2)	-	595 (2.879,8)
Límite de elasticidad sin confinar a 21°C, después de curar a 37 ° C durante 6 semanas (lb/ft ²) (kg/m ²)	-	215 (1.040,6)	-	360 (1.742,4)

D) TPO

Las partículas revestidas anteriores se usaron para formar formulaciones de TPO. Las formulaciones de TPO se enumeran en la Tabla 4. Se usaron el mismo PP, talco y antioxidante para todas las formulaciones de TPO. Las formulaciones de TPO se prepararon y sometieron a ensayo utilizando los métodos que se describen a continuación.

Tabla 4: Formulaciones de TPO

Tipo	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.
Ej.	TPO A	TPO B	TPO C	TPO 1	TPO D	TPO 2
Copolímero EO	A	B	C	1	D	2
EO I2, dg/min	1,0	1,1	5,0	4,6	11,8	13,1
Densidad EO, g/cc	0,857	0,870	0,870	0,859	0,865	0,859
Revestimiento EO ¹	3500 ppm de talco	Ninguno	Ninguno	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)	3500 ppm de talco	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)
Partículas poliméricas revestidas % en peso /% en peso de elastómero ²	29,3 / 29,20			29,3 / 29,12	29,3 / 29,20	29,3 / 29,12
% en peso de EO ³		29,3	29,3			
PP% en peso ³	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5	60,5
% en peso de talco ³	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Antioxidante % en peso ³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MFR (2,16 kg, 230°C), g/10 min	25	23	42	44	51	50
Tipo	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.

Ej.	TPO E	TPO F	TPO G	TPO 3	TPO H	TPO 4
Elastómero	A	B	C	1	D	2
Elastómero I2, dg/min	1,0	1,1	5,0	4,6	11,8	13,1
Densidad de elastómero, g/cc	0,857	0,870	0,870	0,859	0,865	0,859
Revestimiento de elastómero ¹	3500 ppm de talco	Ninguno	Ninguno	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)	3500 ppm de talco	250 ppm de aglutinante + 6000 ppm de CaSt2/Talco (20/80 % en peso)
% en peso de partículas poliméricas revestidas / % en peso de elastómero ²	33,8 / 33,68			33,8 / 33,59	33,8 / 33,68	33,8 / 33,59
% en peso de elastómero ³		33,8	33,8			
% en peso de PP ³	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
% en peso de talco ³	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
% en peso de antioxidante ³	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MFR (2,16 kg, 230°C), g/10 min	21	20	34	35	48	50

La cantidad de ppm basada en el peso de las partículas poliméricas sin revestimiento. ² Cada % en peso basado en el peso de la formulación de TPO. ³ El % en peso basado en el peso de la formulación de TPO.

Formación de compuestos:

5 Las formulaciones de TPO se prepararon en un extrusor de doble husillo Coperion ZSK-25 mm, equipado con una boquilla de dos orificios, baño de agua y cortador de hebras. Todos los componentes se añadieron a través de la garganta de alimentación principal. Los componentes poliméricos se mezclaron en seco, junto con el antioxidante IRGANOX B225, y se alimentaron a través de un alimentador de pérdida de peso. Se agregaron unas gotas de aceite a las pellas para contribuir a la adhesión del polvo antioxidante a las mismas. El talco se alimentó a la garganta de alimentación principal a través de un alimentador de polvo por separado. El compuesto se sometió a extrusión en forma de hebra, que se enfrió en un baño de agua, se hizo pasar bajo una cuchilla de aire y se sometió a formación de pellas usando un cortador de hebras. Todos los compuestos se secaron mediante purga con una corriente de nitrógeno durante la noche. Las condiciones de proceso utilizadas para todos los compuestos se proporcionan en la Tabla 5.

Tabla 5: Condiciones de formación de compuestos

Zona 1°C	130
Zona 2°C	180
Zona 3°C	200
Zona 4°C	200
Zona 5°C	200
Zona 6°C	200
Zona 7°C	200
Zona 8°C	200
RPM del extrusor	300
Tasa, lb/h (kg/h)	30 (13,6)

15 Moldeo por inyección: Los compuestos de TPO, en forma de pellas, se convirtieron en muestras de ensayo, para ensayos mecánicos, mediante moldeo por inyección. Las piezas moldeadas por inyección se fabricaron en una máquina de moldeo por inyección "Krauss-Maffei KM 110-390/390 CL", equipada con una base de molde Axxicon. Se prepararon barras de tracción ASTM D638 Tipo I y discos de 4" (10,2 cm) de diámetro y 0,125" (0,32 cm) de espesor. Se usaron las mismas condiciones de moldeo para todos los ejemplos comparativos y de la invención enumerados en la Tabla 4, usando las condiciones de moldeo por inyección enumeradas en la Tabla 6. Las barras de tracción ASMT D638 Tipo I se usaron para medir el módulo de flexión y la resistencia a impacto de Izod en probeta entallada. Los discos moldeados por inyección se usaron para medir el impacto multiaxial con dardo. Las propiedades mecánicas de

ES 2 899 349 T3

los compuestos de TPO comparativos y de la invención se proporcionan en la Tabla 7.

Tabla 6: Condiciones de moldeo por inyección

Condición	Unidades	Disco 4" (10,2 cm)	ASTM D638 Tipo 1
Temperatura de la garganta de alimentación	°C	30	30
Temperatura de la zona 1	°C	226	226
Temperatura de la zona 2	°C	226	226
Temperatura de la zona 3	°C	226	226
Temperatura de la zona 4	°C	226	226
Temperatura de la zona 5	°C	226	226
Temperatura de la boquilla	°C	226	226
Temperatura del molde	°F (°C)	90 (32)	90 (32)
RPM	rpm	90	90
Retropresión	bar (MPa)	50 (5)	50 (5)
Retardo de dosificación	s	0	0
Dosificación	mm	45	40
Succión	mm	5	5
Velocidad de inyección	mm/s	40	40
Presión de inyección	bar (MPa)	2000 (200)	2000 (200)
Posición de cambio	mm/s	15	10
Presión de retención	bar (MPa)	350 (2,41)	425 (2,93)
Tiempo de espera	s	21	21
Tiempo de enfriamiento	s	21	21

Tabla 7: Propiedades mecánicas de TPO y MFR

Escribe	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.
Ej.	TPO A	TPO B	TPO C	TPO 1	TPO D	TPO 2
Módulo de flexión, kpsi (MPa)	209 (1.441)	222 (1.530,6)	218 (1.503,1)	199 (1.372,1)	205 (1.413,4)	182 (1.254,8)
Resistencia de Izod a 23°C, kJ/m2	45,9	9,5	8,0	32,7	9,8	26,9
Resistencia de Izod a 0°C, kJ/m2	12,6	6,2	5,5	13,9	6,5	9,0
Resistencia de Izod a -40°C, kJ/m2	5,4	5,2	3,9	5,2	4,1	4,5
Dardo a -10°C, % de ductilidad	90	40	20	100	30	100
Dardo a -20°C, % de ductilidad	90	0	0	100	0	40
Dardo a -30°C, % de ductilidad	60	0	0	30	0	0
MFR, 2,16 kg, 230°C, dg/min	25	23	42	44	51	50
Tipo	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.
Ej.	TPO E	TPO F	TPO G	TPO 3	TPO H	TPO 4
Módulo de flexión, kpsi (MPa)	181 (1.247,9)	185 (1.275,5)	183 (1.261,7)	182 (1.254,8)	180 (1.241,1)	165 (1.137,6)
Resistencia de Izod a 23°C, kJ/m2	61,1	46,9	26,2	41,2	22,3	29,2
Resistencia de Izod a 0°C, kJ/m2	52,8	31,6	7,4	32,1	10,9	19,1

Escribe	Comp.	Comp.	Comp.	Inv.	Comp.	Inv.
Resistencia de Izod a -40°C, kJ/m2	9,9	6,5	5,1	7,7	5,1	5,6
Dardo a -10 °C, % de ductilidad	100	100	100	100	90	100
Dardo a -20°C, % de ductilidad	100	100	100	100	20	100
Dardo a -30°C, % de ductilidad	100	10	0	80	0	90
MFR, 2,16 kg, 230°C, dp/min	21	20	34	35	48	50

La composición del polvo no afecta a estas propiedades mecánicas. El bajo nivel de aglutinante no afecta a estas propiedades mecánicas.

E) Resumen de resultados

- 5 TPO 1 y TPO 3 de la invención comprenden un copolímero de etileno-octeno (Copolímero de la Invención 1) de menor densidad e índice de fusión similar al elastómero (Copolímero Comparativo C) usado en TPO C y TPO G. Se descubrió que TPO 1 y TPO 3 tenían módulo de flexión ligeramente más bajo y MFR similar a TPO C y TPO G, respectivamente, pero tuvieron ventaja en cuanto a tenacidad de impacto, con mayor resistencia a impacto de Izod y mayor ductilidad de dardo en los intervalos de temperatura sometidos a ensayo. Además, a pesar de la baja densidad y el elevado valor de
- 10 MI del Copolímero de la Invención 1, utilizado en TPO 1 y TPO 3, se descubrió que las pellas del Copolímero de la Invención 1 eran pellas de flujo libre, lo que permitió una producción sencilla de los compuestos de TPO en el equipo común de extrusión de husillo gemelar. De manera similar, TPO 2 y TPO 4 de la invención comprenden un copolímero de etileno-octeno (Copolímero de la Invención 2) de menor densidad e índice de fusión similar al elastómero (Copolímero Comparativo D) usado en TPO D y TPO H. Se descubrió que TPO 2 y TPO 4 tenían un módulo de flexión más bajo y un
- 15 valor de MFR similar a TPO D y TPO H, respectivamente, pero tenían ventajas en cuanto a tenacidad de impacto, con una mayor resistencia a impacto de Izod y mayor ductilidad de dardo en los intervalos de temperatura sometidos a ensayo. Además, a pesar de la baja densidad y el alto valor de MI del Copolímero de la Invención 2 usado en TPO 2 y TPO 4, las pellas del Copolímero de la Invención 2 eran pellas de flujo libre, lo que permitió una producción sencilla de los compuestos de TPO en un equipo común de extrusión de husillo gemelar.
- 20 TPO 1 y TPO 3 de la invención comprenden un copolímero de etileno-octeno (Copolímero de la Invención 1) de índice de fusión más alto y densidad similar al elastómero (Ejemplo Comparativo A) usado en TPO A y TPO E. Se descubrió que TPO 1 y TPO 3 tenían una resistencia a impacto de Izod ligeramente más baja y módulo de flexión similar, en comparación con TPO A y TPO E, respectivamente, pero tenían una ductilidad de dardo similar en el intervalo de temperatura de -10°C a -30°C, y un valor de MFR mucho más elevado. Un valor de MFR más elevado del compuesto
- 25 TPO resulta ventajoso para rellenar piezas moldeadas por inyección más grandes y finas. Además, a pesar del valor de MI más elevado del Copolímero de la Invención 1, en comparación con el Ejemplo Comparativo A, las pellas del Copolímero de la Invención 1 eran pellas de flujo libre, lo que permitió una producción sencilla de los compuestos de TPO en un equipo común de extrusión de husillo gemelar. Se ha descubierto que, sorprendentemente, las formulaciones de TPO de la invención proporcionan una fluidez, rigidez y tenacidad excelentes.

30

REIVINDICACIONES

1.- Una composición que comprende lo siguiente:

A) partículas poliméricas revestidas, y en la que las partículas poliméricas se forman a partir de una primera composición que comprende un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades: una densidad de 0,854 a 0,860 g/cc y un índice de fusión (I2) de 4,0 a 15,0 g/10 min; y

en la que las partículas poliméricas comprenden un revestimiento sobre al menos una parte de la superficie total de las partículas poliméricas, y

en la que el revestimiento se forma a partir de una composición en forma de polvo que comprende al menos un polvo inorgánico y al menos un polvo orgánico seleccionado entre un estearato de metal y/o un polvo polimérico, y en la que la relación en peso de la cantidad total de polvo inorgánico con respecto a la cantidad total de polvo orgánico es de 3,0 a 50,0;

B) opcionalmente, un polímero basado en propileno.

2.- La composición de la reivindicación 1, que comprende el polímero basado en propileno del componente B.

3.- La composición de la reivindicación 2, en la que el polímero basado en propileno del componente B tiene un MFR de 20 a 120 g/10 min y una densidad de 0,880 a 0,920 g/cc.

4.- La composición de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en la que la composición tiene un MFR ≥ 30 g/10 min.

5.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la composición tiene un MFR de 30 a 60 g/10 min.

6.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2-5, en la que la composición comprende ≥ 50 % en peso de componente B y ≤ 50 % en peso de componente A, en la que cada % en peso está basado en el peso de la composición.

7.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el componente A, la primera composición comprende ≥ 95 % en peso de polímero basado en etileno, basado en el peso de la primera composición.

8.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el componente A, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/alfa-olefina.

9.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el componente A, el polvo orgánico es un estearato de metal.

10.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el componente A, el polvo inorgánico está seleccionado entre el grupo que consiste en lo siguiente: talco, mica, carbonato cálcico, sílice finamente dividida, sílice pirógena, cuarzo y combinaciones de los mismos.

11.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que, para el componente A, las partículas poliméricas revestidas comprenden además un aglutinante.

12.- La composición de la reivindicación 11, en la que el aglutinante es un fluido de silicona.

13.- Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

FIG. 1

