



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 893**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04009278 .5**
86 Fecha de presentación : **20.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1589070**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54

Título: **Composición polimérica con rigidez y resistencia al impacto mejorada.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73

Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06201 Porvoo, FI

72

Inventor/es: **Reichelt, Norbert;**
Pham, Tung y
Gahleitner, Markus

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 301 893 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimérica con rigidez y resistencia al impacto mejorada.

5 La invención se relaciona con una nueva composición polimérica con un mejor equilibrio de propiedades mecánicas y termomecánicas. Más en particular, la invención se relaciona con una composición polimérica consistente en polipropileno, un polímero no olefínico, un compatibilizador y un rellente inorgánico. La nueva composición polimérica muestra una elevada rigidez, resistencia al impacto y temperatura de deflexión térmica.

10 Antecedentes tecnológicos

La demanda de materiales poliméricos que combinen propiedades diferentes y con frecuencia en conflicto, como una elevada rigidez y dureza o polaridad superficial y resistencia a los solventes, va en aumento en el mercado. Las mezclas poliméricas consistentes en dos o más polímeros químicamente diferentes son una posible aproximación para resolver este problema. Debido a su amplio margen de aplicación, el polipropileno es un candidato ideal para formar uno de los componentes de dicha mezcla polimérica. Un componente más polar que otorgue propiedades adicionales a la mezcla será entonces un segundo componente preferido, que dará lugar a materiales con perfiles de materiales combinados.

20 El mercado requiere mezclas de polipropileno con una mayor resistencia al impacto en combinación con una elevada rigidez y temperatura de deflexión térmica, lo cual no se puede conseguir con la confección convencional de copolímeros de propileno-etileno con modificadores del impacto y rellentes minerales. Se han introducido en el mercado productos que resuelven estas limitaciones, v.g. la familia de mezclas poliméricas HIVALLOY (Basell), que sufrió de limitaciones comerciales y, por lo tanto, no fue fácilmente aceptada.

25 Objeto de la invención

Es, por lo tanto, el objeto de la invención proporcionar una composición que tiene un mejor equilibrio de rigidez, resistencia al impacto y temperatura de deflexión térmica. La composición polimérica tendrá rigidez y resistencia al impacto a temperaturas ambiente y bajas y una temperatura de deflexión térmica al menos a aproximadamente el mismo nivel que los correspondientes valores del polipropileno que forma parte de la composición polimérica, mientras que al menos un parámetro será mayor que el parámetro respectivo del polipropileno.

Otros objetos de la invención son los procedimientos para producir las composiciones poliméricas anteriores.

35 Se consigue el objeto anterior mediante una composición polimérica que incluye un 50-90% en peso de un polímero de propileno que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\geq 125^{\circ}\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero y/o copolímero de propileno que contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$, un 4-35% en peso de un polímero no olefínico termoplástico que tiene un módulo de flexión superior al polímero de propileno, un 0,5-10% en peso de un compatibilizador que incluye al menos un copolímero, donde al menos uno de los comonomeros es propileno o una de las unidades monoméricas del polímero no olefínico, un 4,5-45% en peso de una fase dispersa que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$, que está constituida por el polímero no olefínico termoplástico y el compatibilizador, y un 5-45% en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$.

45 Se ha visto que las mezclas poliméricas basadas en polipropileno altamente cristalino, otro polímero no olefínico y un rellente mineral, donde los tamaños medios de partícula de la fase polimérica dispersa y del rellente mineral están por debajo de $1 \mu\text{m}$ exhiben propiedades especialmente ventajosas. Dichas composiciones combinan una alta rigidez y una alta temperatura de deflexión térmica con una elevada dureza y un buen aspecto superficial.

50 El polímero de propileno usado para la composición polimérica según la invención es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno altamente cristalino ($T_{\text{crist}} \geq 117^{\circ}\text{C}$) o sus mezclas. Si el polímero de propileno consiste en un copolímero de propileno, el copolímero contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$. Entre los posibles comonomeros, se prefieren el etileno y el 1-buteno.

55 Las composiciones poliméricas de la invención son preferiblemente utilizadas para el moldeo por extrusión e inyección. Por lo tanto, la velocidad de flujo en fusión preferida para la composición polimérica es de 0,1 a 60 g/10 min. Éste es también el rango de MFR preferido para el polímero de propileno.

60 Como las composiciones poliméricas tendrán una elevada rigidez, se prefiere usar polímeros de propileno que ya tengan una rigidez bastante alta.

Según una realización, se puede conseguir esto usando polímeros de propileno cristalinos que tengan una isotacticidad IR_7 de $\geq 96\%$, preferiblemente $\geq 97,5\%$.

65 La IR_7 de un polímero de propileno es determinada por espectroscopía de infrarrojos y calculada como se describe en EP 0.277.514 A2, en la página 3 (especialmente en la columna 3, línea 37, a la columna 4, línea 30) y en la página 5 (columna 7, línea 53, a la columna 8, línea 11).

ES 2 301 893 T3

La cristalinidad de los polímeros de propileno puede también aumentar por nucleación, es decir, añadiendo agentes nucleantes adecuados. Por lo tanto, el polímero de propileno usado para la presente invención puede contener agentes nucleantes adecuados, preferiblemente agentes α -nucleantes. En general, se observa que la adición de agentes α -nucleantes a polímeros de propileno aumenta su rigidez, mientras que la adición de agentes β -nucleantes-aunque la cristalinidad resulta aumentada justo como con los agentes α -nucleantes-disminuye la rigidez de los polímeros de propileno. En general, los efectos sobre la resistencia al impacto de las diferentes técnicas de nucleación son contrarios, es decir, que la α -nucleación reduce la resistencia al impacto y la β -nucleación aumenta la resistencia al impacto.

La α -nucleación es, por lo tanto, preferida con el fin de obtener un nivel absoluto elevado de rigidez; sin embargo, el objeto de la invención, es decir, conseguir para la composición polimérica un mayor equilibrio de parámetros mecánicos y termomecánicos que el polímero de propileno subyacente, también se consigue con la β -nucleación.

Como agentes α -nucleantes adecuados, se incluyen el talco con un tamaño de partícula de 0,01-1,0 μm , el benzoato de sodio, el 2,2'-metilbis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio, el bis(4-t-butilfenil)fosfato de sodio, el 1,3,2,4-di(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol y el "ADK STAB NA21 E" de Asahi Denka Kogyo (Japón).

Si se usa talco como agente nucleante, normalmente está presente en una cantidad del 0,01-1,0% en peso, que es una cantidad efectiva para la α -nucleación, pero que no es una cantidad suficiente cuando el talco ya actuaría como rellente.

Los polímeros de propileno usados para la presente invención se caracterizan, por lo tanto, por una temperatura de cristalización T_{crist} de al menos 117°C, preferiblemente de al menos 125°C. Dichas altas temperaturas de cristalización se asocian normalmente una elevada isotacticidad y una distribución de pesos moleculares comparativamente amplia, factores ambos que también favorecen una alta rigidez.

El otro componente de la composición polimérica de la presente invención es un polímero no olefínico termoplástico, que tiene un módulo de flexión superior al del polímero de propileno.

Como polímeros no olefínicos adecuados, se incluyen poliestireno, policarbonato y polimetilmetacrilato.

El polímero no olefínico está presente en una cantidad del 4-35% en peso. Cantidades menores del 4% en peso no tendrían el efecto deseado sobre la rigidez de la composición polimérica.

Un polímero no olefínico preferido es el poliestireno, ya sea como homopolímero o como copolímero con comonomeros polares como el anhídrido maleico o estirenos sustituidos.

Aún otro componente de la composición polimérica de la presente invención es un compatibilizador, que consiste en al menos un copolímero, que tiene al menos un comonomero en común con el polímero de propileno o con el polímero no olefínico.

El compatibilizador es esencial para una dispersión homogénea del polímero no olefínico en la matriz de polipropileno. El polímero no olefínico, junto con el compatibilizador, forma una fase dispersa en la matriz de polipropileno. La efectividad del compatibilizador y, por lo tanto, la homogeneidad de la dispersión pueden ser medidas por el tamaño medio de partícula de la fase dispersa.

Como compatibilizadores adecuados, se incluyen copolímeros injertados y no injertados. Como polímeros injertados, se incluyen homo- y copolímeros de propileno injertados con estireno, anhídrido maleico (PP-g-MAH), copolímero de estireno-metacrilato (SMA) y metilmetacrilato. Los copolímeros no injertados son copolímeros de di- o tribloques o copolímeros aleatorios. Los copolímeros de dibloques incluyen copolímeros de bloques de estireno-butadieno y copolímeros de bloques de metilmetacrilato-butadieno, en forma nativa o hidrogenada. Los copolímeros de tribloques incluyen elastómeros de estireno, más específicamente terpolímeros de estireno-etileno-butenestireno (SEBS), terpolímeros de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y terpolímeros de estireno-isopreno-estireno (SIS), pero también terpolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) o terpolímeros de metilmetacrilato-butadieno-metilmetacrilato, de nuevo en forma nativa o hidrogenada. Los copolímeros aleatorios incluyen copolímeros de estireno/anhídrido maleico (SMA), copolímeros de etileno-ácido metacrílico (EMA) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA). Son productos comercializados típicos Polybond® (PP-g-MAH) de Crompton Chemical Corp., Tuftec® (SBS o SEBS) de Asahi Kasei Chemicals Corp., Kraton® (SBS o SEBS) de Kraton Polymers Corp. Y las resinas SMA® (SMA) de Sartomer Company Inc.

El polímero no olefínico, junto con el compatibilizador, forma una fase dispersa que tiene un tamaño de partícula de $\leq 1 \mu\text{m}$. Dicho pequeño tamaño de partícula es esencial para la buena resistencia al impacto de la composición polimérica y se puede conseguir mediante la elección apropiada del tipo y la cantidad de compatibilizador.

La cantidad de compatibilizador es del 0,5-10% en peso. Cantidades menores del 0,5% en peso no tienen el efecto compatibilizador deseado, mientras que cantidades mayores del 10% en peso influyen negativamente en el perfil de propiedades de la composición polimérica.

ES 2 301 893 T3

Aún otro componente de la composición polimérica de la presente invención es un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula de $\leq 1 \mu\text{m}$.

5 Como con el tamaño de partícula de la fase dispersa, se piensa que es esencial un límite superior de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$, ya que las microfisuras y microfracturas, que se producen bajo carga mecánica, son del mismo orden de magnitud. Una fase dispersa con un tamaño medio de partícula de $\leq 1 \mu\text{m}$ disipa de manera efectiva la energía superficial requerida por las microfisuras para su propagación. Un rellente inorgánico con un tamaño medio de partícula de $\leq 1 \mu\text{m}$ fortalece de manera efectiva la composición polimérica.

10 La cantidad de rellente inorgánico es del 5-45% en peso.

La razón de polímero no olefínico a compatibilizador es de al menos 1:1, preferiblemente de al menos 2:1, más preferiblemente de al menos 3:1.

15 El efecto compatibilizador aumenta dentro del rango antes especificado de razones, ya que un uso excesivo de compatibilizador daría lugar a la formación de una fase aparte.

20 El rellente mineral es preferiblemente seleccionado entre uno o más de carbonato de calcio, talco y montmorillonita.

Estos tres rellentes tienen ventajas adicionales, v.g., aprobación para contacto con alimentos, ausencia de contaminaciones metálicas que afectarían de otro modo negativamente a la estabilidad del polipropileno y también un coste comparativamente bajo.

25 Se prefiere además que el rellente mineral no contenga más de un 2% en peso (en base a la cantidad de rellente) de modificación superficial orgánica. La modificación superficial orgánica, v.g., el ácido esteárico usado para revestir el CaCO_3 , tiene la ventaja de mejorar la dispersibilidad del rellente inorgánico en la matriz polimérica; tiene, sin embargo, los inconvenientes de afectar de forma adversa al aspecto óptico de partes producidas a partir de las composiciones poliméricas y de aumentar las emisiones volátiles en la producción, el procesado y la aplicación de las composiciones poliméricas. Los modificadores de superficie se liberan a veces de la superficie de rellente a temperaturas en el rango de las temperaturas habituales de procesado para el polipropileno, es decir, 200-300°C. Se han encontrado dichas emisiones que alteran el olor y limitan la aplicabilidad especialmente cuando se aplican las así llamadas "organoarcillas" que normalmente contienen cantidades muy altas de modificadores de superficie. Son ejemplos las montmorillonitas orgánicamente modificadas, como Nanofil 16, de Südchemie AG, que contiene aproximadamente un 40% en peso de modificador orgánico que se descompone a temperaturas de entre 270 y 370°C.

30 Según una realización específica, la composición polimérica de la presente invención contiene un 55-85% en peso de polímero de propileno. A contenidos inferiores de polipropileno, la procesabilidad, más específicamente la fluidez, puede verse gravemente alterada, mientras que a contenidos superiores de polipropileno, los efectos positivos deseados sobre las propiedades mecánicas pueden no ser suficientes.

35 Según aún otra realización, la composición polimérica contiene un 10-25% en peso del polímero no olefínico y un 2-5% en peso del compatibilizador. Se observó que una proporción de 1:5 entre las cantidades de compatibilizador y de polímero no olefínico da el efecto de tamaño de partícula deseado sin deterioro de otras propiedades.

40 Según una realización específica de la invención, el polímero no olefínico consiste en unidades monoméricas que son polimerizables por radicales entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno.

45 Esta realización es especialmente importante cuando la composición polimérica es producida por "injección en fase sólida". En ella, el polímero no olefínico y el compatibilizador(s) se polimerizan por radicales en presencia de polvo de polipropileno sólido, inyectando así parcialmente el monómero no olefínico sobre la cadena de polipropileno. Para que el polipropileno sea sólido durante el proceso de polimerización, es necesario que éste sea realizado a una temperatura inferior a la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno, preferiblemente al menos 20°C por debajo de la T_m . Es también necesario que los monómeros de los que están constituidos el polímero no olefínico y el compatibilizador(s) puedan difundirse a las partículas de polipropileno. Por lo tanto, se ha de realizar el procedimiento de polimerización a una temperatura por encima de la temperatura de transición del vidrio T_g del polímero de propileno, preferiblemente al menos 10°C por encima de la T_g .

50 Como monómeros preferidos para el polímero no olefínico, se incluyen: estireno y metilmetacrilato.

Otro aspecto de la invención es un procedimiento para producir las composiciones poliméricas de la invención. Un procedimiento adecuado consiste en las siguientes etapas:

65 a) mezclar 50-90 partes en peso de un polímero de propileno que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^\circ\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero que contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas C_4 - C_8 , con 5-45 partes en peso de monómeros que son polimerizables por radicales

ES 2 301 893 T3

entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno y con 0,1-1,0 partes en peso de uno o más agentes formadores de radicales, preferiblemente peróxidos orgánicos, y/o usar una radiación iniciadora de radicales durante la etapa b);

5 b) polimerizar los monómeros a una temperatura entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno durante 0,5 a 8 horas, y donde el tipo y la cantidad de los monómeros y las condiciones de polimerización son seleccionados para obtener un polímero no olefínico que tiene un módulo de flexión superior al del polímero de propileno;

10 c) mezclar en fusión la composición polimérica resultante a una temperatura al menos 30°C por encima de la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno;

d) enfriar y solidificar la composición polimérica,

15 mediante lo cual se añade un total de 5-45 partes en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$ antes, durante o después de la etapa a) y/o b) y/o c), a condición de que una adición de rellente después de la etapa c) vaya seguida de una etapa de mezcla en fusión adicional antes de la etapa d). En cualquiera de las etapas de mezcla en fusión se pueden añadir estabilizadores habituales (antioxidantes y estabilizadores UV o térmicos) para reducir la degradación del polipropileno aplicado.

20

El anterior proceso de "inertación en fase sólida" tiene la ventaja de que tanto el polímero no olefínico como el compatibilizador se producen *in situ*, obteniéndose como resultado una ventaja económica sobre la confección en fusión.

25 Los monómeros que son polimerizables entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno son preferiblemente seleccionados entre uno o más de estireno y metilmetacrilato. Eventualmente, y dependiendo del tipo de compatibilizador, se usan otros monómeros en una cantidad menor, los cuales son preferiblemente seleccionados entre anhídrido maleico, butadieno, metacrilato e isopreno. La razón entre el monómero principal y los otros monómeros puede ser seleccionada de tal forma que el polímero no olefínico resultante
30 tenga un módulo de flexión superior al del polipropileno.

El peróxido usado según una realización para el procedimiento de la invención es preferiblemente seleccionado entre uno o más de peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dibenzofilo, peróxido de di-terc-butilo, bis-terc-butilperoxiisopropilbenceno, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de benzofilo y persulfato de potasio.

35

Las composiciones poliméricas según la invención pueden ser también obtenidas por confección en fusión de la mezcla de los componentes individuales.

Por lo tanto, la invención se relaciona también con un procedimiento para producir las composiciones poliméricas
40 de la invención consistente en las etapas de mezclar 50-90 partes en peso de un polímero de propileno que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^\circ\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero que contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas C_4 - C_8 , con 5-45 partes en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$ y con un 4-35% en peso de un polímero no olefínico termoplástico que tiene un mayor módulo de flexión que el polímero de propileno y con un 0,5-10% en
45 peso de un compatibilizador que consiste en al menos un copolímero donde al menos uno de los comonómeros es propileno o una de las unidades monoméricas del polímero no olefínico, mezclar en fusión la mezcla resultante a una temperatura al menos 30°C por encima de la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno, enfriar y solidificar la composición polimérica. En las etapas de mezcla en fusión, se pueden añadir estabilizadores habituales (antioxidantes y estabilizadores UV o térmicos) para reducir la degradación del polímero de propileno usado.

50

Se prefiere realizar el proceso de mezcla en fusión en un extrusor de doble hélice.

Producción del polímero de propileno

55 Se puede producir el polímero de propileno mediante una polimerización por un procedimiento de una o de múltiples etapas de propileno o de propileno y α -olefina y/o etileno, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en solución o sus combinaciones, usando catalizadores convencionales. Esos procedimientos son bien conocidos para un experto en la técnica.

60 Un procedimiento preferido es una combinación de reactor(es) de bucle de suspensión en masa y reactor(es) de fase gaseosa. Se puede producir un homo- o copolímero en reactores de bucle o en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. El polímero producido de esta forma puede ser transferido a otro reactor, donde, v.g., se polimeriza un polímero de propileno diferente encima del producto del primer reactor, v.g., cuando se polimeriza caucho de propileno/ α -olefina. Preferiblemente, se realiza esta etapa de polimerización en una polimerización de fase
65 gaseosa.

Un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización del propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a

ES 2 301 893 T3

una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 bares. Los catalizadores de Ziegler Natta, así como los catalizadores de metaloceno, son catalizadores adecuados.

Un experto en la técnica es consciente de las diversas posibilidades para producir homo- y copolímeros de propileno y simplemente hallará un procedimiento adecuado para producir polímeros adecuados para uso en la presente invención.

Se pueden granular las partículas de polvo polimérico resultantes en un extrusor de mezcla convencional con diversos aditivos, que se usan generalmente en composiciones de polímeros termoplásticos, tales como estabilizadores, anti-oxidantes, agentes neutralizantes de ácidos, absorbentes de ultravioleta, agentes clarificantes, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, agentes antiempañantes, etc.

Para el procedimiento de injertación en fase sólida, las partículas de polvo pueden ser también usadas en forma nativa.

Producción del polímero no olefínico

El polímero no olefínico preferido es poliestireno. Se puede producir poliestireno por polimerización de radicales libres en masa o en suspensión o por polimerización catiónica, que permite un mejor control de la distribución de pesos moleculares. Esta última reacción es llevada a cabo en un ambiente de solvente orgánico inerte que proporcione el medio de reacción para esta reacción de polimerización catiónica. El solvente más común utilizado para esta reacción es el 1,2-dicloroetano (EDC). Otros solventes adecuados incluyen tetracloruro de carbono, cloruro de etilo, dicloruro de metileno, benceno, tolueno, etilbenceno o clorobenceno. El iniciador preferido es una mezcla de trifluoruro de boro y agua. El rango habitual de temperatura de reacción es de 40-70°C. En ambas variedades de producción, se pueden aplicar diversos comonómeros, siendo de especial interés comonómeros de naturaleza polar, tales como el anhídrido maleico.

Producción del compatibilizador

Se pueden producir copolímeros de injerto adecuados como compatibilizadores por procedimientos de injertación en fase sólida, de injertación en fusión o de injertación en solución usando homo- o copolímeros de polipropileno como material base y monómeros adecuados, como estireno, anhídrido maleico o metilmetacrilato. Se puede llevar a cabo la injertación en fase sólida en reactores de polvo agitado en modo discontinuo o continuo con polvo o gránulos de polipropileno y monómeros líquidos. Se puede realizar la injertación en solución en soluciones diluidas de polipropileno a elevadas temperaturas y en un solvente adecuado. Se puede realizar la injertación en fusión en amasadoras discontinuas y continuas, extrusores de doble hélice y extrusores de una sola hélice con secciones de mezcla especiales y coamasadoras, a temperaturas significativamente superiores a la temperatura de fusión del polipropileno aplicado. Se pueden producir copolímeros de di- y tribloques adecuados como compatibilizadores por polimerización aniónica viva en solución. Se pueden producir copolímeros aleatorios adecuados como compatibilizadores por una amplia variedad de procedimientos de polimerización por una vía iónica o de radicales.

Las composiciones de la invención son preferiblemente producidas de dos formas alternativas: Por injertación en fase sólida o por mezcla en fusión. Ambos métodos tienen ventajas específicas, que los hacen especialmente adecuados en determinadas circunstancias. Los polipropilenos usados para estos procedimientos pueden ser homopolímeros o copolímeros, incluyendo mezclas de los mismos.

Procedimiento de injertación en fase sólida

Este procedimiento es ventajoso en la producción de mayores cantidades de composición homogénea. Se lleva a cabo combinando el polímero base en forma de polvo o gránulos de polipropileno, uno o más monómeros líquidos y uno o más rellenos minerales de características adecuadas en una atmósfera inerte a temperaturas de entre la temperatura de transición del vidrio y la temperatura de fusión del polipropileno usado como polímero base, iniciando una reacción de radicales, agitando dicha mezcla durante un tiempo determinado y homogeneizando a continuación la composición resultante a una temperatura superior a la temperatura de fusión del polímero base.

Además de las técnicas convencionales de polimerización por radicales libres, también se pueden aplicar la polimerización viva por radicales y la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) para crear la segunda fase polimérica. La ATRP es una polimerización viva controlada especial basada en el uso de polimerización por radicales empleando un agente catalizador.

Los monómeros adecuados para este procedimiento de injertación en fase sólida y polimerización son todos monómeros que pueden polimerizarse a temperaturas de entre la temperatura de transición del vidrio y la temperatura de fusión del polipropileno usado como polímero base. Se define el límite inferior por la necesidad de difusión del monómero en el polipropileno y el límite superior por la necesidad de mantener sólido el polímero base. Normalmente, se usan uno o más monómeros principales y eventualmente monómeros secundarios.

Típicamente, dichos monómeros principales son del tipo vinilo, lo que significa que contienen un doble enlace terminal. Son ejemplos de dichos monómeros principales adecuados estireno, vinilciclohexano y estirenos sustituidos,

ES 2 301 893 T3

v.g., metilestireno y 4-metoxiestireno. Otros ejemplos son metilmetacrilato, glicidilmetacrilato, acetato de etilvinilo y metacrilato de 2-hidroxietilo. Como ejemplos de monómeros secundarios que pueden estar también eventualmente presentes, se incluyen butadieno, isopreno, metacrilato y compuestos monoinsaturados, como el anhídrido maleico o el anhídrido fumárico. Estos monómeros pueden ser usados en forma pura o en mezclas de dos o más. La razón entre monómero principal y monómeros secundarios es elegida de tal forma que el polímero no olefínico resultante tenga un módulo de flexión superior al del polímero de propileno.

Los minerales añadidos en el mismo proceso absorberán normalmente una cierta parte del monómero, permitiendo las reacciones de injertación en superficie y mejorando la interacción partícula-polímero, mejorando así adicionalmente el rendimiento mecánico. Las partículas minerales deben tener un tamaño medio de partícula, definido con más precisión como el tamaño de partícula mediano, de no más de $1\ \mu\text{m}$. Los minerales adecuados pueden tener una morfología de partícula isotrópica o anisotrópica, siendo tratados eventualmente en superficie con cantidades menores de sustancias reductoras de la polaridad. Son ejemplos típicos de rellenos minerales el carbonato de calcio, el talco, la montmorillonita, la muscovita o la sepiolita. Son ejemplos de tratamientos adecuados de superficie los ácidos grasos (v.g., ácido esteárico o ácido palmítico) y los organosilanos.

La polimerización por radicales puede ser iniciada por fuentes químicas de radicales, como peróxidos o compuestos azo, pero también por irradiación con electrones, radiación UV o radiación gamma. Se puede controlar el curso de la reacción de polimerización y las propiedades de los polímeros formados en este proceso a través de la temperatura, la velocidad de mezcla, la concentración del iniciador y la duración de la reacción. Una etapa de extrusión en un extrusor de una sola o de doble hélice por encima de la temperatura de fusión del polímero base irá normalmente a continuación de la reacción, donde se hace que los monómeros residuales reaccionen o se eliminan por desgasificación. En la etapa de extrusión, se pueden añadir estabilizadores habituales (antioxidantes y estabilizadores UV o térmicos) para reducir la degradación del polipropileno aplicado.

Procedimiento de mezcla en fusión

Este procedimiento es ventajoso en la producción de cantidades menores o para una variación frecuente de la composición. Se realiza combinando el polímero base en forma de polvo o gránulos de polipropileno, uno o más polímeros no olefínicos que tienen un rango de procesado comparable y uno o más rellenos minerales de características adecuadas en un dispositivo de mezcla en fusión a temperaturas superiores a los puntos de fusión y a los puntos de transición del vidrio de todos los componentes poliméricos.

Se pueden usar diversos polímeros no olefínicos químicamente diferentes del polipropileno como segundo componente polimérico, puros o en mezclas entre sí, siempre que éstos sean homogéneos. Son ejemplos preferidos de dichos polímeros poliestireno, policarbonato y polimetilmetacrilato. Los minerales adecuados para el procedimiento de mezcla en fusión son los mismos que los antes descritos para el procedimiento de injertación en fase sólida. En la etapa de mezcla en fusión, se pueden añadir estabilizadores habituales (antioxidantes y estabilizadores UV o térmicos) para reducir la degradación del polipropileno aplicado.

Los dispositivos de mezcla en fusión para este procedimiento son amasadoras discontinuas y continuas, extrusores de doble hélice y extrusores de una sola hélice con secciones de mezcla especiales y coamasadoras. El tiempo de permanencia debe ser seleccionado de tal forma que se alcance un grado suficientemente alto de homogeneización, siendo la temperatura, la torsión y la velocidad de rotación parámetros adicionales.

Debido a las excelentes propiedades mecánicas y termomecánicas de las composiciones poliméricas según la invención, éstas son perfectamente adecuadas para producir artículos con un mejor equilibrio de propiedades mecánicas y termomecánicas para aplicaciones en automóviles y aparatos eléctricos y electrónicos y otras aplicaciones técnicas.

Métodos de medición

MFR

Se midieron las velocidades de flujo en fusión con una carga de 2,16 kg a 230°C. La velocidad de flujo en fusión es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado a ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 230°C bajo una carga de 2,16 kg.

Temperatura de fusión T_m

Se midió la temperatura de fusión (temperatura pico) T_m con calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando una velocidad de aumento de la temperatura de 10 K/min, según ISO 3146 en el segundo calor a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

Temperatura de cristalización T_{crist}

Se determinan las temperaturas de cristalización T_{crist} por medición de DSC según ISO 3146 a una velocidad de enfriamiento de 10 K/min después de un primer calentamiento a 200°C.

ES 2 301 893 T3

Temperaturas de transición del vidrio T_g

Se determinan las temperaturas de transición del vidrio T_g con Análisis Térmico Mecánico Dinámico (DMTA). Se realizan las pruebas según ISO 6721-2 sobre especímenes de 60x10x1 mm cortados de placas moldeadas por compresión. En una medición a 1 Hz (oscilación libre), se cubre un rango de temperatura de al menos -100 a +150°C, usando una velocidad de calentamiento de 1°C/min. El módulo de almacenamiento G' y la tangente del ángulo de pérdida $\tan(\delta)$ son los resultados primarios de las pruebas; a partir de $\tan(\delta)$, se determinan las temperaturas -posición de pico y amplitud de pico- de las diversas transiciones de movilidad, tales como la temperatura de transición del vidrio T_g , en los sistemas, que pueden atribuirse a las fases presentes.

Determinación del tamaño de partícula de la fase dispersa

Se determina la distribución del tamaño de partícula de la segunda fase polimérica por micrografías electrónicas de barrido, para lo cual se contrastan especímenes de los materiales respectivos con tetróxido de rutenio (RuO_4) y se cortan y se investigan después en un microscopio electrónico. Se supone que las distribuciones de tamaño de perfil sin corregir representan la distribución del tamaño de partícula. Se calculan a continuación los tamaños de partícula medios ponderales a partir de estas distribuciones. Se describen detalles de dichas determinaciones en la literatura (véase Poelt y col., J. Appl. Polym. Sci. **78**, 2000, 1152-61).

Determinación del tamaño de partícula del relleno mineral

Para los componentes minerales, el tamaño medio de partícula (normalmente definido como la mediana o el cuantil del 50% de la distribución del tamaño de partícula determinada en un análisis de dispersión de la luz normal o por láser) es suministrado por los proveedores o productores respectivos.

Caracterización mecánica y óptica

Se determina el rendimiento mecánico de los materiales sobre especímenes moldeados por inyección según las condiciones estándar ISO 1873-2 no antes de 96 horas después del desmoldado.

Módulo de flexión

Se realizó la prueba de flexión según el método de ISO 178 usando especímenes de ensayo moldeados por inyección según se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Resistencia al impacto

Se determinó la resistencia al impacto con entalladura y sin entalladura Charpy según ISO 179/1eA a 23°C y según ISO 179/1eU a -20°C usando especímenes de ensayo moldeados por inyección según se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Temperatura de deflexión térmica

Se determinó la Temperatura de Deflexión Térmica (HDT) según ISO 75 B usando especímenes de ensayo moldeados por inyección según se describe en EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm).

Ejemplos

Materiales base

Se usaron los siguientes materiales para la preparación de los ejemplos y de los ejemplos comparativos.

Polímero 1: Polvo de homopolímero de PP con un MFR (230°C/2,16 kg) de 0,5 g/10 min., valor $IR\tau$ 98%.

Polímero 2: Homopolímero de PP de alta cristalinidad con un MFR (230°C/2,16 kg) de 2,8 g/10 min., comercializado por Borealis GmbH como "Bormod HC905TF".

Polímero 3: Homopolímero de PP de alta cristalinidad con un MFR (230°C/2,16 kg) de 8 g/10 min., comercializado por Borealis GmbH como "HD601 CF".

Polímero 4: Polystyrol 168 N, homopolímero de PS con un MVR (ISO 1133) (200°C/5 kg) de 1,5 ml/10 min., comercializado por BASF AG.

Polímero 5: Kraton® G 1652 (SEBS), con un contenido en estireno del ~ 30% en peso, comercializado por Kraton Polymers.

Polímero 6: SMA® 2000 (SMA), con una razón molar de estireno/anhídrido maleico de ~ 2:1 y un peso molecular medio ponderal de 7.500 g/mol, comercializado por Sartomer Corp.

ES 2 301 893 T3

Polímero 7: Polybond® 3200 (PP-g-MAH), homopolímero de propileno injertado con ~ 1% en peso de anhídrido maleico y un MFR (190°C/2,16 kg) de 110 g/10 min., comercializado por Crompton Chemical Inc.

5 CaCO₃: Socal U1S1 (PCC), con un tamaño medio mediano de partícula de 0,1 µm; carbonato de calcio precipitado con un tamaño de partícula primaria de 0,08 µm; revestido con un 1% en peso de ácido esteárico, comercializado por Solvay SA.

10 MMT: Nanofil 757, montmorillonita no modificada con un tamaño medio mediano de partícula de 0,9 µm, comercializado por Südchemie AG.

Talco: Luzenac A3, talco no modificado con un tamaño medio de partícula de 0,9 µm, comercializado por Talc de Luzenac S.A.

15 Se preparó una serie de ejemplos según los procedimientos descritos. En las Tablas 1 y 2 se muestran las composiciones de los ejemplos y de los ejemplos comparativos y sus propiedades.

Preparación de mezclas injertadas en fase sólida (“RE” en los ejemplos)

20 Se producen las mezclas injertadas en fase sólida en un reactor agitado de 5 litros, que se purga primeramente bien con nitrógeno. Se añaden entonces el polipropileno y el rellente mineral en forma de polvo, seguido de purga intensiva con nitrógeno. Mientras se mantiene el reactor a temperatura ambiente. Se mantiene entonces un ligero exceso de presión de nitrógeno durante toda la reacción. Se mezclan los monómeros respectivos en forma líquida con un 0,4% en peso (en relación a la composición total) de peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox C de Akzo Nobel), seguido de lenta adición de la mezcla resultante al polvo mientras se agita lentamente. Se continúa esta agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, seguido de un aumento de temperatura paso a paso a 125°C. A esta temperatura, se continúa la reacción durante 240 minutos (4 horas) y se enfría luego el reactor de nuevo hasta la temperatura ambiente. Se mezcla la mezcla en polvo resultante con un 0,2% en peso de una mezcla antioxidante convencional (Irganox B225 de Ciba Speciality Chemicals) y se alimenta en un extrusor de doble hélice de 24 mm (tipo: PRISM TSE 24), donde se mezcla y se granula a una temperatura media de barril de 210°C.

30

Preparación de mezclas mezcladas en fusión (“CO” en los ejemplos)

35 Para las mezclas mezcladas en fusión, se mezclaron en seco el polipropileno, que ya contenía un 0,2% en peso de una mezcla antioxidante convencional (Irganox B225 de Ciba Speciality Chemicals), el rellente mineral, el polímero no olefínico y el/los compatibilizador(es) en una mezcladora Henschel convencional. Se alimentaron los componentes premezclados en la tolva principal de un extrusor de doble hélice de 24 mm (tipo: PRISM TSE 24). Se realizaron entonces la mezcla y la granulación a una temperatura media de barril de 210°C.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla 1

Ej. N°	Modo prod.	% Peso PP	Tipo PP	% Peso Polímero PS 4	Compatibilizador		Rellenante mineral	
					Tipo	% Peso amt.	Tipo	% Peso amt.
E1	RE	70	1	13	PP-g-SMA	7	CaCO ₃	10
E2	RE	70	1	15	PP-g-PS	5	MMT	10
E3	RE	70	1	13	PP-g-SMA	7	MMT	10
E4	CO	65	2	20	5	5	CaCO ₃	10
E5	CO	65	2	20	5	5	Talco	10
E6	CO	70	2	15	6	5	CaCO ₃	10
E7	CO	70	2	15	7	5	Talco	10
C1	RE	80	1	20	PP-g-PS	5	Ninguno	0
C2	RE	80	1	12	PP-g-SMA	7	Ninguno	0
C3	CO	80	2	20	Ninguno	0	Ninguno	0
C4	CO	100	3	0	Ninguno	0	Ninguno	0
C5	CO	90	3	0	Ninguno	0	CaCO ₃	10
C6	CO	70	3	20	Ninguno	0	Talco	10
C7	CO	70	3	20	Ninguno	0	MMT	10
C8	CO	67,5	3	20	5	2,5	CaCO ₃	10

Tabla 2

Ej. N°	MFR 230 °C/2,16 kg g/10 min.	Tamaño medio de partícula		Módulo de flexión MPa	Charpy ISO 179		HDT ISO75B °C
		PS µm	Mineral µm		1eA +23°C kJ/m²	1eU -20°C kJ/m²	
E1	17,9	0,2	0,1	1.879	3,23	8,6	91
E2	0,5	0,3	0,9	2.068	4,65	14,8	90
E3	0,4	0,2	0,9	2.203	3,21	10,9	103
E4	3,2	0,9	0,1	2.084	3,91	14,8	99
E5	3,2	0,9	0,9	2.673	3,24	20,0	108
E6	3,9	0,9	0,1	2.420	2,07	11,6	110
E7	3,5	0,9	0,9	2.580	2,12	12,3	107
C1	16,8	0,2	-	1.618	1,51	7,1	89
C2	11,7	0,3	-	1.786	1,95	8,6	90
C3	3,2	2,1	-	1.917	1,52	6,5	90
C4	9,2	-	-	1.258	2,37	15,0	102
C5	8,1	-	0,1	1.660	4,65	14,8	98
C6	8,1	2,3	3,5	2.021	0,89	5,5	107
C7	8,1	2,2	0,9	1.754	1,54	6,2	91
C8	7,0	1,5	0,1	2.010	1,26	8,2	95

ES 2 301 893 T3

Se analizó la composición de los productos de injertación en fase sólida ("RE" en las tablas) disolviendo el producto en xileno hirviendo, enfriando la mezcla resultante y separando la parte sólida (consistente en PP y PP injertado con estireno o SMA) por filtración. Por la diferencia entre esta fracción de peso y la fracción del polipropileno originalmente usado, se puede calcular la parte injertada. Como control, se puede precipitar la parte soluble en xileno (PS/SMA y fracción atáctica de PP) con acetona y pesarla por separado. En el caso de los productos de mezcla en fusión ("CO" en las tablas), no es necesario ningún análisis aparte.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica consistente en un 50-90% en peso de un polímero de propileno que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $\geq 125^{\circ}\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero que contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$, un 4-35% en peso de un polímero no olefínico termoplástico que tiene un módulo de flexión superior al del polímero de propileno, un 0,5-10% en peso de un compatibilizador que consiste en al menos un copolímero donde al menos uno de los comonomeros es propileno o una de las unidades monoméricas del polímero no olefínico, un 4,5-45% en peso de una fase dispersa que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$, que está constituida por el polímero no olefínico termoplástico y el compatibilizador, un 5-45% en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$.
2. Composición polimérica según la reivindicación 1, **caracterizada** por ser la razón de polímero no olefínico a compatibilizador de al menos 1:1, preferiblemente de al menos 2:1, más preferiblemente de al menos 3:1.
3. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** por seleccionar el rellente mineral entre uno o más de carbonato de calcio, talco y montmorillonita.
4. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-3, **caracterizada** por contener un 55-85% en peso de polímero de propileno.
5. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-4, **caracterizada** por contener un 10-25% en peso del polímero no olefínico y un 2-5% en peso del compatibilizador.
6. Composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-5, **caracterizada** por consistir el polímero no olefínico en unidades monoméricas que son polimerizables por radicales entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno.
7. Procedimiento para producir una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-6, consistente en las siguientes etapas:
- mezclar 50-90 partes en peso de un polímero de propileno cristalino que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^{\circ}\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero que contiene hasta un 10% en peso de etileno y/o α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$, con 5-45 partes en peso de monómeros que son polimerizables por radicales entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno y con 0,1-1,0 partes en peso de uno o más agentes formadores de radicales, preferiblemente peróxidos orgánicos, y/o usar una radiación iniciadora de radicales durante la etapa b);
 - polimerizar los monómeros a una temperatura entre la temperatura de transición del vidrio T_g y la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno durante 0,5 a 8 horas, y donde el tipo y la cantidad de los monómeros y las condiciones de polimerización son seleccionados para obtener un polímero no olefínico que tiene un módulo de flexión superior al del polímero de propileno;
 - mezclar en fusión la composición polimérica resultante a una temperatura al menos 30°C por encima de la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno;
 - enfriar y solidificar la composición polimérica,
- mediante lo cual se añade un total de 5-45 partes en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$ antes, durante o después de la etapa a) y/o b) y/o c), a condición de que una adición de rellente después de la etapa c) vaya seguida de una etapa de mezcla en fusión adicional antes de la etapa d).
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por seleccionar los monómeros entre uno o más de estireno y metilmetacrilato y eventualmente uno o más de anhídrido maleico, butadieno, metacrilato e isopreno.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 ó 8, **caracterizada** por seleccionar el peróxido entre uno o más de peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dibenzofilo, peróxido de di-terc-butilo, bis-terc-butilperoxiisopropilbenceno, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de benzofilo y persulfato de potasio.
10. procedimiento para producir una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-7, consistente en las etapas consistentes en mezclar 50-90 partes en peso de un polímero de propileno que tiene una temperatura de cristalización $T_{\text{crist}} \geq 117^{\circ}\text{C}$, siendo el polímero de propileno un homopolímero de propileno y/o un copolímero que contiene hasta un 5% en peso de etileno y/o α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$, con 5-45 partes en peso de un rellente mineral que tiene un tamaño medio de partícula $\leq 1 \mu\text{m}$ y con un 4-35% en peso de un polímero no olefínico termoplástico que tiene un módulo de flexión superior y una resistencia al impacto superior con respecto al polímero de propileno, y con un 0,5-10% en peso de un compatibilizador que consiste en al menos un copolímero en el que al menos uno de los monómeros es propileno o una de las unidades monoméricas del polímero no olefínico, mezclar en fusión la mezcla

ES 2 301 893 T3

resultante a una temperatura al menos 30°C por encima de la temperatura de fusión T_m del polímero de propileno y enfriar y solidificar la composición polimérica.

5 11. Uso de una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1-6 para la producción de artículos moldeados por inyección, extruidos o moldeados por insuflación.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65