



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 064**

51 Int. Cl.:  
**B29C 49/00** (2006.01)  
**B29C 49/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04818412 .1**  
96 Fecha de presentación : **05.11.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1682329**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Procedimiento de polipropileno con tiempo de ciclo reducido en el moldeo por inyección-estirado-soplado.**

30 Prioridad: **14.11.2003 EP 03104212**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.08.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.08.2010**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es: **Smits, Valerie**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 344 064 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**

Procedimiento de polipropileno con tiempo de ciclo reducido en el moldeo por inyección-estirado-soplado.

5 La presente invención se refiere al campo del procesamiento del polipropileno en el moldeo por inyección-estirado-soplado y divulga el uso de polipropileno preparado con metaloceno para reducir el tiempo de ciclo al mismo tiempo que se mejoran las propiedades ópticas del producto terminado.

10 En la actualidad, el material más habitual usado en el moldeo por inyección-estirado-soplado es tereftalato de polietileno (PET). Tiene la ventaja de conseguir un tiempo de ciclo muy corto del orden de 1000 a 1.500 botellas por cavidad por hora y ofrece la ventaja adicional de tener excelentes propiedades ópticas. Sufre la desventaja considerable de ser muy caro.

15 Como alternativa, se podrían usar otros materiales termoplásticos tales como, por ejemplo, cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno, acrilonitrilo, polipropileno y acetales. Entre estos, el polipropileno preparado con un sistema catalizador de Ziegler-Natta se ha usado con un éxito razonable. Sin embargo, el tiempo de ciclo, aunque honorable, es superior al de las resinas de PET y las propiedades ópticas, aunque razonablemente buenas, no alcanzan el nivel de las obtenidas con las resinas de PET.

20 El documento de la técnica anterior JP-A-2003138074 divulga un contenedor médico fabricado mediante moldeo por estirado-soplado fabricado del copolímero propileno-alfa-olefina que tiene buena transparencia, buenas propiedades de moldeo por estirado-soplado y buenas calidades higiénicas. Se prepara a partir de una composición del copolímero de propileno preparado con metaloceno y antioxidante fenólico.

25 El documento JP-A-2003137245 de la técnica anterior divulga un contenedor fabricado mediante moldeo por inyección-estirado-soplado que tiene buena transparencia, buena resistencia al impacto y propiedad de olor bajo. Se produce con un copolímero preparado con metaloceno.

30 El documento WO-A-9941293 divulga contenedores fabricados mediante moldeo por inyección-estirado-soplado producidos con polímeros que comprenden al menos un 40% en peso, sobre la base del peso del polímero, homo o copolímeros de propileno preparados con metaloceno.

35 Por tanto, existe la necesidad de reemplazar las caras resinas de PET con otras resinas que no sufrirán las desventajas del polipropileno preparado con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar resinas que se procesan en moldeo por inyección-estirado-soplado con un tiempo de ciclo muy corto.

40 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar resinas que tienen excelentes propiedades ópticas.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar resinas que tienen una rigidez muy alta.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar resinas que tienen una resistencia química excelente.

45 Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar artículos que se pueden cargar con líquidos calientes.

Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar resinas que ofrecen buenas propiedades de impacto y de compresión.

50 También es un objetivo de la presente invención preparar artículos que tienen buenas propiedades de barrera.

En consecuencia, la presente invención divulga el uso de polipropileno producido con metaloceno para preparar artículos de una capa o de múltiples capas mediante moldeo por inyección-estirado-soplado con un tiempo de ciclo reducido, en la que dichos artículos tienen excelentes propiedades ópticas y rigidez.

55 La presente invención divulga el uso de un polipropileno isotáctico producido con un sistema catalizador de metaloceno para preparar artículos mediante moldeo por inyección-estirado-soplado, en el que dicho artículo tiene excelentes propiedades ópticas y rigidez y en la que el sistema catalizador de metaloceno comprende un componente metaloceno de fórmula I



65 en la que (C<sub>p</sub>R'<sub>k</sub>) es un ciclopentadienilo sustituido, cada R' es igual o diferente y es hidrógeno o un radical de hidrocarbilo tal como radical alquilo, alquenilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono están unidos para formar un anillo de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>,

en la que (C'<sub>p</sub>R''<sub>k</sub>) es un grupo fluorenilo insustituido,

## ES 2 344 064 T3

en la que los sustituyentes en los anillos Cp se seleccionan de modo que impartan simetría C1 o C2 al compuesto;

en la que R'' es un puente estructural entre los anillos de ciclopentadienilo y de fluórenilo para impartir estereorrigidez que puede ser un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un germanio o silicio o siloxano de dialquilo o un radical amina o fosfina de alquilo;

en la que Q es un radical hidrocarbilo tal como un radical arilo, alquilo, alquenoilo, alquilarilo o arilalquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, radical hidrocarboxi que tiene 1-20 átomos de carbono o halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí; y

en la que M es un metal del grupo IVb de la tabla periódica; según lo cual

dichos artículos se preparan con un tiempo de ciclo al menos un 10% más corto que el de los artículos preparados con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

El polipropileno producido con metalloceno usado en la presente invención es, preferentemente, con un homopolímero isotáctico o copolímero aleatorio de propileno. Tiene un índice de fusión de 2 a 100 g/10 min y, preferentemente, de 10 a 20 g/10 min. La cantidad de etileno presente en la resina es de 0 a 10% en peso, preferentemente de 0 a 4% en peso.

El índice de flujo de fusión IFM se mide usando los procedimientos de la norma ISO 1133 a 230°C para las resinas de polipropileno y bajo una carga de 2,16 kg.

El componente metalloceno usado para preparar el homopolímero isotáctico o copolímero aleatorio de propileno puede ser cualquier metalloceno con puentes conocido en la técnica, representado mediante la fórmula general I:



en la que (CpR'<sub>k</sub>) es un ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, cada R' es igual o diferente y es hidrógeno o un radical hidrocarbilo tal como un radical alquilo, alquenoilo, arilo, Alquilarilo o arilalquilo, que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono están unidos para formar un anillo de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, en la que (C'pR'''<sub>k</sub>) es un fluorenilo, insustituido, y en la que los sustituyentes en los anillos Cp se seleccionan de modo que impartan simetría C1 o C2 al compuesto; R'' es un puente estructural entre los anillos de Cp y de Flu para impartir estereorrigidez que puede ser un radical alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un dialquilo germanio o silicio o siloxano, o un radical de alquilfosfina o amina; q es un radical hidrocarbilo tal como un radical arilo, alquilo, alquenoilo, Alquilarilo o arilalquilo que tiene de 1-20 átomos de carbono, radical hidroxicarboxi que tiene de 1-20 átomos de carbono o de halógeno y pueden ser iguales o diferentes entre sí, y M es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica. Metales preferidos son Zr, Ti, Hf.

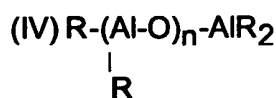
(C'pR'''<sub>k</sub>) es un grupo fluorenilo insustituido. Entre los metalócenos preferidos usados en la presente invención, se pueden citar, entre otros, dicloruro de isopropiliden-(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorenil)circonio para la producción de copolímero aleatorio isotáctico de propileno.

El metalloceno se puede estar soportado de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica. En el caso de que esté soportado, el soporte usado en la presente invención puede ser cualquier sólido orgánico o inorgánico, particularmente soportes porosos tales como talco, óxidos inorgánicos, y material de soporte resinoso tal como poliolefina. Preferentemente, el material de soporte es un óxido inorgánico en su forma finamente dividida.

La adición sobre el soporte de un agente que reacciona con el soporte y tiene una acción ionizante crea un sitio activo.

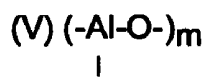
Preferentemente se usa alumoxano para ionizar el catalizador durante el procedimiento de polimerización y cualquier alumoxano conocido en la técnica es adecuado.

Los alumoxanos preferidos comprenden alumoxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos representados por la fórmula:



para alumoxanos lineales oligoméricos

y



R

para alumoxanos cíclicos oligoméricos,

en la que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20 y R es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y, preferentemente, metilo.

Preferentemente se usa metilalumoxano.

Se pueden usar uno o más aluminioalquilo(s) como cocatalizador en el reactor. El aluminioalquilo está representado por la fórmula AlR<sub>x</sub> y se puede usar en la que cada R es igual o diferente y se selecciona de haluros o de grupos alcoxi o alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y x es de 1 a 3. Aluminioalquilo especialmente adecuado son trialquilaluminio, siendo el más preferido triisobutilaluminio (TIBAL).

Además, el catalizador puede prepolimerizarse antes de introducirlo en la zona de reacción Y7o antes de la estabilización de las condiciones de reacción en el reactor.

El moldeo mediante inyección-estirado-soplado puede llevarse a cabo en un procedimiento de dos etapas o en un procedimiento de una etapa. Generalmente se prefiere el procedimiento de dos etapas y se lleva a cabo en dos localizaciones distintas. Comprende las etapas de:

- proporcionar una preforma mediante moldeo por inyección en un molde de múltiples cavidades;
- enfriar la preforma hasta la temperatura ambiente;
- transportar la preforma a la máquina de moldeo por soplado
- recalentar la preforma en la máquina de moldeo por soplado en un horno de calor radiante reflectivo;
- pasar la preforma calentada a través de una zona de equilibrio para permitir que el calor se disperse de forma uniforme a través de la pared de la preforma;
- estirar la preforma axialmente mediante un rodillo central;
- orientar la preforma estirada radialmente mediante aire a presión elevada.

En este procedimiento, la etapa de estirado es la etapa crítica, ya que requiere recalentar la preforma; por tanto, se requiere optimizar la preforma. La preforma se recalienta hasta una temperatura que es de aproximadamente 10°C inferior a la temperatura de fusión de la resina.

Los artículos preparados de acuerdo con la presente invención son contenedores y botellas huecas que se pueden usar en varias aplicaciones alimentarias y no alimentarias. Las aplicaciones alimentarias comprenden el almacenamiento de agua, zumos, aceite bebidas no carbonatadas y carbonatadas aromatizadas, bebidas isotónicas, productos secos y leche fresca. Las aplicaciones no alimentarias comprenden el almacenamiento de productos cosméticos y farmacéuticos, detergente para lavavajillas o lavaplatos y productos secos.

Los contenedores y botellas huecos preparados de acuerdo con la presente invención tienen excelentes propiedades ópticas, muy buena resistencia al impacto. También tiene una resistencia a la compresión que es mucho mayor que la de las botellas preparadas con resinas PET y resinas de polipropileno convencionales preparadas con el sistema catalizador de Ziegler-Natta.

El tiempo de ciclo para preparar los artículos de acuerdo con la presente invención es sustancialmente más corto que el necesario con polipropileno de Ziegler-Natta (ZN): es al menos un 10% más corto, preferentemente un 15% más corto que el tiempo de ciclo de las resinas ZN. Es comparable al de las resinas de PET. El uso de sistemas catalizadores de metaloceno permite la producción de resinas de polipropileno que tienen un punto de fusión bajo, al tiempo que conservan buenas propiedades mecánicas de resistencia, compresión e impacto, así como mejores propiedades ópticas. La rigidez de los artículos terminados aumenta en al menos un 3% con respecto a la de los artículos preparados con ZN

## ES 2 344 064 T3

y en al menos un 20% con respecto a la de los artículos preparados con PET. Las propiedades ópticas son equivalentes a las de los artículos preparados con PET y la turbidez se mejora en al menos un 40% con respecto a la de los artículos preparados con un sistema catalizador de ZN.

5

### Ejemplos

En los ejemplos se usaron dos diseños de preformas:

- 10
- El Diseño 1 fue el diseño de preforma comercial de tereftalato de polietileno (PET) usado para la preparación de botellas: tenía un peso de 20 g y se representa en la figura 1.
  - El Diseño 2 fue el diseño de preforma Bekum PP usado para la preparación de botellas: tenía un peso de 23,8 g y se representa en la figura 2.
- 15

Se prepararon tres preformas:

- 20
- P1 se preparó a partir de una resina R1 PET comercial con el diseño 1.
  - P2 se preparó a partir de una resina R2 de polipropileno producida con metalloceno con el diseño 2.
  - P3 se preparó a partir de una resina R3 de polipropileno producida con Ziegler-Natta con el diseño 2.
- 25

La resina R2, de acuerdo con la presente invención era un copolímero aleatorio preparado con metalloceno de propileno y etileno preparado con un sistema catalizador de metalloceno que comprende un componente con puentes de dicloruro de (3-tBu-5Me-ciclopentadienil)(fluorenil)circonio y un agente de activación. Tenía un IFF de 14 g/10 minutos.

30

La resina R3 era un copolímero de propileno comercial clásico de Ziegler -Natta que tiene un IFF de 10 g/10 min y comercializada bajo el nombre comercial de PPR7220 (antes denominado PPR3100MT3).

Se adquirió la preforma P1.

35

Las preformas P2 y P3 se produjeron en una máquina de moldeo por inyección sinergia 100 que tiene una fuerza de sujeción 100 toneladas y una presión máxima de inyección de 175 MPa. El tornillo tenía una proporción entre la longitud L y el diámetro D UD de 20, un diámetro D de 45 mm, una proporción de compresión de 1:2 y estaba equipado con dos moldes de cavidades.

40

Las condiciones del moldeo para preparar preformas P2 y P3 se resumen en la tabla I.

TABLA I

45

		Unidades	P2	P3
Plastificante	Velocidad de rotación del tornillo	rpm	100	100
	Presión retrógrada	MPa	5	5
	Temperatura de fusión fijada	°C	211	211
	Tiempo de dosificación	s	4,22	4,02
Inyección	Tiempo de inyección	s	2,12	2,69
	Presión máxima de inyección	MPa	43,5	43,5
	Presión en el cambio	MPa	42,6	42,6
Sujeción	Cojín	mm	2,6	3
	Punto de cambio	mm	4,4	4,3
	Presión de retención	MPa	35,9	35,9
	Tiempo de retención	s	8,5	6,29

50

55

60

65

Después, cada preforma se usó para preparar botellas de 0,5 l en una máquina de moldeo de dos cavidades por inyección lineal-estirado-soplado (ISBM) ADS G62.

## ES 2 344 064 T3

Estas botellas se analizaron para determinar el tiempo de ciclo, las propiedades ópticas y mecánicas, y los resultados se muestran en la tabla II.

Las botellas B1 a B3 se prepararon, respectivamente, a partir de las preformas P1 a P3, y la botella B4 era una botella comercial Vittel.

TABLA II

Botella	Tiempo de ciclo (b/h/ cavidad)	Rigidez (N)	Altura de la caída para impacto (m)	Propiedades ópticas (%)	Transparencia visual
B1	1500	120	>6 m	9,8	+
B2	1375	165	>6 m	10,3	+
B3	1250	160	>6 m	15,7	-
B4	nd	100	>6 m	nm	+

nd significa: no disponible  
nm significa: no medido.

La prueba de compresión usada para medir la rigidez, seguida por el procedimiento de la prueba estándar ASTM 2659-95 en una máquina de tensión Zwich accionada a una velocidad de 10 mm/min.

La resistencia a la caída hasta el impacto se midió mediante una prueba de caída desarrollada de forma interna y basada en una norma UN y una prueba estándar ASTM 2463-95. Las botellas se llenaron de agua hasta el 95% y se acondicionaron a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante 48 horas y, después, se tiraron al suelo desde alturas crecientes. La altura se incrementó de forma escalonada hasta que se produjo la rotura. En la presente prueba, la altura de caída máxima de 6 metros que podía medirse con el equipo se alcanzó sin registrar ninguna rotura.

La turbidez se midió siguiendo los procedimientos de la prueba estándar ISO 14782, pero debe destacarse que el diseño de la botella no es adecuado para registrar mediciones fiables y reproducibles. La misma observación se aplica a las propiedades ópticas que son indicativas en los presentes ejemplos.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un polipropileno isotáctico producido con un sistema catalizador de metalloceno para preparar artículos mediante moldeo por inyección-estirado-soplado, en el que dicho artículo tiene excelentes propiedades ópticas y rigidez y en la que el sistema catalizador de metalloceno comprende un componente metalloceno de fórmula I



en la que  $(CpR'_k)$  es un ciclopentadienilo sustituido, cada  $R'$  es igual o diferente y es hidrógeno o un radical de hidrocarbilo tal como radical alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo o arilalquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o dos átomos de carbono están unidos para formar un anillo de  $C_4-C_6$ ,

en la que  $(C'pR'''_k)$  es un grupo fluorenilo insustituido,

en la que los sustituyentes en los anillos Cp se seleccionan de modo que impartan simetría  $C_1$  o  $C_2$  al compuesto;

en la que  $R''$  es un puente estructural entre los anillos de ciclopentadienilo y de fluorenilo para impartir estereorigidez que puede ser un radical alqueno de  $C_1-C_4$ , un dialquilgermanio o silicio o siloxano, o un radical alquilfosfina o amina; en la que Q es un radical hidrocarbilo tal como un radical arilo, alquilo, alqueno, alquilarilo o arilalquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un radical hidrocarboxi que tiene 1-20 átomos de carbono o halógeno, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; y en la que M es un metal del grupo IVb de la Tabla Periódica; por lo cual dichos artículos se preparan con un tiempo de ciclo de al menos un 10% más corto que el de los artículos preparados con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 con el fin de incrementar la rigidez de dichos artículos en al menos un 3% con respecto a la de los artículos preparados con un sistema catalizador de Ziegler-Natta y en al menos un 20% con respecto a artículos similares preparados con PET.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 con el fin de reducir la turbidez en al menos un 40% con respecto a la de los artículos preparados con un sistema catalizador de Ziegler-Natta.

4. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polipropileno isotáctico es un homopolímero isotáctico o un copolímero aleatorio isotáctico de propileno que tiene un índice de fusión IF2 de 2 a 100 g/10 min y una cantidad de etileno de 0 a 10% en peso.

5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente catalizador de metalloceno usado para preparar la resina es dicloruro de isopropiliden-(3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienil)(fluorofenil)circonio.

6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para preparar artículos de una capa.

7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para preparar artículos de múltiples capas.

8. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para aplicaciones alimentarias.

9. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para aplicaciones no alimentarias.



FIGURA 1



FIGURA 2