



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 459**

51 Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
B29C 41/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06253732 .9**
96 Fecha de presentación : **17.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1881027**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Uso de una composición de polipropileno.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

73 Titular/es: **Borealis Technology Oy**
P.O. Box 330
06101 Porvoo, FI

72 Inventor/es: **Ommundsen, Espen;**
Doshev, Peter;
Finstad, Heidi y
Ervik, Ronny

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Uso de una composición de polipropileno.

5 La presente invención se refiere al uso de un polipropileno en partículas en el moldeo por rotación, a los procedimientos de moldeo por rotación que usan la composición y a los artículos moldeados por rotación que se obtienen. Más específicamente la invención se refiere al uso de una composición de polímero para el moldeo por rotación que comprende al menos dos componentes de polipropileno y al menos un agente de nucleación.

10 El moldeo rotacional (o moldeo por rotación) es un procedimiento de moldeo en el que un polímero en partículas, el polvo de moldeo, se llena dentro de un molde el cual se coloca en un horno y se hace rotar de tal manera que el polímero se funde y reviste la parte interior de la superficie del molde. Con el fin de asegurar que el producto moldeado está libre de defectos es necesario formar una masa fundida homogénea. Una etapa clave en el moldeo por rotación es por lo tanto la sinterización del polvo de moldeo. Este se caracteriza por la existencia de coalescencia en el polvo de moldeo y la producción de una red tridimensional porosa. Otras etapas que se producen en el molde son la densificación, la separación de burbujas y la estabilización de la superficie. Después de enfriar, el producto moldeado se separa sencillamente del molde.

20 Se pueden preparar una amplia variedad de artículos mediante el moldeo por rotación pero la técnica es particularmente útil en la producción de objetos de gran tamaño. Los ejemplos de artículos que se pueden fabricar mediante el moldeo por rotación incluyen recipientes (por ejemplo, cajas, bidones, depósitos, y toneles), muebles, equipo para deportes y ocio, juguetes y equipo para el jardín. El uso del moldeo por rotación para la producción de piezas para interiores, por ejemplo, piezas de lavadoras y de lavavajillas o piezas para el automóvil es también muy común.

25 Los artículos fabricados mediante moldeo por rotación típicamente tienen formas bien definidas y es importante que el producto moldeado por rotación final tenga las dimensiones que el molde pretende producir. Esto es crítico, por ejemplo, cuando el artículo moldeado por rotación está diseñado para ajustarse o interactuar con otro artículo o un ambiente específico. Los productos moldeados por rotación deben por lo tanto presentar una deformación mínima.

30 Se han moldeado por rotación una variedad de polímeros aunque el homopolímero y los copolímeros de etileno son los usados más comúnmente. Borecene[®] es, por ejemplo, un polietileno moldeado por rotación disponible comercialmente que está disponible de Borealis AS.

35 Mientras que los polietilenos se pueden usar con éxito para el moldeo por rotación de una amplia variedad de artículos, ha existido un creciente interés en el moldeo por rotación del polipropileno. Los polímeros de propileno tienen unas excelentes propiedades termomecánicas tales como una rigidez bajo carga y una estabilidad a altas temperaturas elevadas y por lo tanto tienen el potencial de expandir la gama de productos que se pueden fabricar mediante el moldeo por rotación. El Documento WO 03/091295, por ejemplo, describe el moldeo por rotación de polipropileno sindiotáctico producido mediante el empleo de catalizadores de metaloceno o de un copolímero de propileno al azar isotáctico y el Documento WO 02/070602 describe el moldeo por rotación de composiciones de propileno, que comprenden preferiblemente polipropileno sindiotáctico e isotáctico.

45 Sin embargo, el moldeo por rotación del polipropileno no es tan fácil como puede parecer. El polipropileno es intrínsecamente quebradizo, lo que se agrava adicionalmente por la lenta cristalización que se produce durante el moldeo por rotación y que da lugar a una estructura esferulítica grosera. En algunos tipos de moldeo, se pueden emplear agentes de nucleación para reducir el tamaño de la esferulita. Sin embargo, la microestructura más fina de los polímeros de propileno tratados con un agente de nucleación está asociada generalmente con un grado de cristalinidad más elevado, lo que en el moldeo por rotación se espera que se traduzca en una deformación incrementada.

50 La deformación es un problema que se produce comúnmente en el moldeo por rotación debido al enfriamiento asimétrico que tiene lugar. La pared exterior del artículo está en contacto con el molde y por lo tanto se enfría más rápida que la pared interior, en la que la pérdida de calor es casi despreciable. Esto crea un frente de solidificación que se mueve desde la pared exterior hacia la pared interior y así la contracción en volumen debida a la cristalización induce tensiones residuales asimétricas y la deformación del producto final. Cuánto mayor es la cristalinidad del polímero, mayor es la contracción en volumen debida a la cristalización, y por consiguiente se incrementan también la tensión residual asimétrica y la deformación.

60 Existe todavía una necesidad por lo tanto de una composición de polipropileno para el moldeo por rotación que produzca artículos que tengan una buena rigidez bajo carga así como también una baja deformación y estabilidad dimensional. Hasta la fecha, ninguna composición a base de polipropileno se ha moldeado por rotación que proporcione artículos que tengan un balance atractivo de todas de estas propiedades. Sin embargo, se ha encontrado ahora de manera sorprendente que artículos moldeados por rotación que tienen una combinación o balance deseable de estas propiedades se pueden proporcionar mediante el moldeo por rotación de una composición de polímero que comprende al menos dos componentes de polipropileno y un agente de nucleación.

Así considerado desde un primer aspecto la invención proporciona el uso de una composición de polímero para su moldeo por rotación, en la que dicha composición comprende:

- (i) al menos dos componentes de polímero de propileno; y
- (ii) un agente de nucleación.

Considerado desde un aspecto adicional la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un artículo que comprende el moldeo por rotación de una composición de polímero según se definió en lo que antecede.

Considerado desde un todavía aspecto adicional la invención proporciona un artículo moldeado por rotación que comprende una composición de polímero según se definió en lo que antecede.

El polipropileno presente en las composiciones usadas en la presente invención comprende dos o más (por ejemplo tres o cuatro) componentes de polímero de propileno. Preferiblemente, sin embargo, el polipropileno comprende dos componentes de polímero de propileno.

Los componentes de polímero de propileno presentes en las composiciones usadas en la presente invención tienen preferiblemente estructuras diferentes en las cadenas del polímero, por ejemplo los componentes pueden tener diferente tacticidad y/o diferente contenido de comonomero. Las composiciones particularmente preferidas para su uso en la invención comprenden al menos dos componentes de polímero de propileno que tienen diferentes temperaturas de cristalización (T_c). Todavía más preferiblemente las composiciones comprenden al menos dos componentes de polímero de propileno que tienen una diferencia de al menos 5°C en sus T_c , y más preferiblemente al menos una diferencia de 10°C en sus T_c , por ejemplo una diferencia de $5\text{-}30^{\circ}\text{C}$ en sus T_c , y todavía más preferiblemente una diferencia de $10\text{-}25^{\circ}\text{C}$ en sus T_c . Mediante la frase "temperaturas de cristalización diferentes" se quiere significar en la presente invención que los polímeros *per se* (es decir con anterioridad a la inclusión de cualquier agente de nucleación) tienen diferentes T_c .

Los componentes de polímero de propileno presentes en las composiciones usadas en la invención tienen preferiblemente contenidos diferentes de comonomeros. En otras palabras, en las composiciones preferidas, el polímero de propileno es multimodal (por ejemplo bimodal). Según se usa en la presente invención, el término multimodal significa que el polímero comprende dos o más componentes que tienen cada uno una distribución de comonomero diferente (por ejemplo diferentes comonomeros y/o contenido en comonomeros (% en peso)). Correspondientemente el término bimodal se refiere a los polímeros que tienen dos componentes diferentes teniendo cada uno una distribución de comonomero diferente. En las composiciones particularmente preferidas, el polipropileno es bimodal.

Los componentes de polímero de propileno pueden ser todos copolímeros de propileno o todos homopolímeros de propileno. Preferiblemente, sin embargo, los componentes de polímero de propileno comprenden un homopolímero de propileno y uno o más copolímeros de propileno.

Preferiblemente y particularmente el polipropileno presente en la composición para su uso en la presente invención comprende al menos un 20% en peso, más preferiblemente al menos un 30% en peso, y todavía más preferiblemente al menos un 40% en peso de cada componente de propileno (por ejemplo homopolímero y copolímero) basado en el peso total de la composición.

Según se usa en la presente invención la expresión homopolímero de propileno pretende abarcar los polímeros que consisten esencialmente de unidades periódicas que se obtienen a partir de propileno. Los homopolímeros pueden comprender, por ejemplo, al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, y todavía más preferiblemente aproximadamente 99% en peso, por ejemplo 100% en peso de unidades periódicas que se obtienen a partir del propileno.

Según se usa en la presente invención la expresión copolímero de propileno pretende abarcar los polímeros que comprenden unidades periódicas de propileno y al menos otro monómero diferente. En los copolímeros típicos al menos 1%, y preferiblemente al menos 5%, por ejemplo al menos 10% en peso de unidades periódicas se obtienen a partir de al menos un monómero distinto del propileno.

El componente de homopolímero de propileno que puede estar presente en las composiciones de la presente invención tiene preferiblemente una MFR_2 en el intervalo de 2 a 40 g/10 min, más preferiblemente 10 a 25 g/10 min, por ejemplo aproximadamente 20 g/10 min. Preferiblemente el homopolímero es isotáctico.

El componente de copolímero de propileno que puede estar presente en las composiciones de la invención puede ser un copolímero de bloques o un copolímero al azar, pero es preferiblemente un copolímero al azar. Mediante la expresión de un copolímero al azar se quiere significar en la presente invención que el comonomero está distribuido principalmente al azar a lo largo de la cadena del polímero. Los copolímeros al azar preferidos son los fabricados usando los catalizadores de Ziegler-Natta.

El componente de copolímero de propileno comprende una α -olefina, por ejemplo una α -olefina C_{2-18} distinta al propileno. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen etileno, 1-butileno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno, y especialmente etileno. En los copolímeros preferidos los únicos monómeros presentes son el propileno y el etileno. La

ES 2 317 459 T3

cantidad total de α -olefina (por ejemplo etileno) que está copolimerizada con propileno puede ser del 1-20% en moles, y preferiblemente del 2,5 al 10% en moles, por ejemplo del 3,5 al 7% en moles basado en el peso del copolímero.

Cuando todos los componentes de polipropileno son copolímeros, se requiere que los polímeros sean diferentes. Así cuando todos los componentes son copolímeros, se prefiere que la cantidad de comonomero usada en cada componente sea diferente, por ejemplo que difieran al menos en al menos un 1% en peso, por ejemplo en al menos un 2% en peso, y preferiblemente en al menos un 3% en peso.

El componente de copolímero de propileno presente en la composición tiene preferiblemente una MFR₂ en el intervalo de 5 a 40 g/10 min, y más preferiblemente 10 a 25 g/10 min, por ejemplo aproximadamente 23 g/10 min.

El polipropileno usado en la presente invención puede ser unimodal o multimodal (por ejemplo bimodal) en su distribución del peso molecular (MWD). Preferiblemente la MWD está en el intervalo de 1,5 a 10, más preferiblemente de 2 a 7, y todavía más preferiblemente de 3 a 5, por ejemplo aproximadamente 2 a 4.

La composición para su uso en la invención comprende también un agente de nucleación. Más preferiblemente la composición para su uso en la invención comprende al menos dos (por ejemplo dos) agentes de nucleación diferentes.

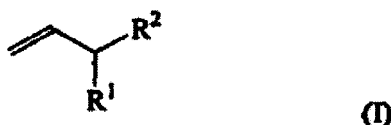
Se puede usar cualquier agente de nucleación, por ejemplo un agente de nucleación no polimérico (por ejemplo ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos, fosfatos aromáticos de metal, derivados del sorbitol y talco) o un agente de nucleación polimérico. Los agentes de nucleación no poliméricos adecuados incluyen los compuestos de dibenciliden sorbitol (tales como el dibenciliden sorbitol (DBS) sin sustituir, p-metildibenciliden sorbitol (MDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol (DMDBS)(disponible de Milliken bajo el nombre comercial de Millad 3988)), benzoato de sodio, talco, sales de metal de ésteres fosfóricos cíclicos (tales como el 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de sodio (de Asahi Denka Kogyo K.K., conocido como NA-11), y los fosfatos de bisfenol cíclicos (tales como NA-21), disponible también de Asahi Den-ka)), sales de metal (tales como de calcio) de ácido hexahidroftálico, y el compuesto insaturado de biciclo [2.2.1]hepteno dicarboxilato de disodio, conocido como HPN-68 disponible de Milliken.

Los productos disponibles comercialmente preferidos para su uso en la práctica de la presente invención incluyen Millad 3988 (3,4-dimetildibenciliden sorbitol) disponible de Milliken, Na-11; 2,2'-metilen-bis-(4,6, di-terc-butilfenil) fosfato de sodio, disponible de Asahi Denka Kogyo, y NA-21 [2,2'-metilen-bis-(4,6-di-terc-butilfenil) fosfato de aluminio]), de Asahi Denka Kogyo.

Más preferiblemente, sin embargo, la composición usada en la presente invención está nucleada con un agente de nucleación polimérico, por ejemplo un polímero obtenido a partir de vinil cicloalcanos y/o vinil alcanos. Todavía más preferiblemente la composición está nucleada con un polímero que contiene unidades de un compuesto de vinilo.

Un agente de nucleación polimérico que contiene unidades de compuesto de vinilo puede ser un homopolímero de un compuesto de vinilo o un copolímero de diferentes compuestos de vinilo. Preferiblemente el agente de nucleación polimérico es un homopolímero de un compuesto de vinilo.

Los agentes de nucleación poliméricos preferidos presentes en las composiciones de la presente invención comprenden unidades que se obtienen a partir de un compuesto de vinilo de fórmula (I):



en la que R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que ellos están unidos, forman un sistema de anillo condensado opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo comprende 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R¹ y R² independientemente representan un alcano C₄₋₃₀ lineal o ramificado, un ciclo alcano C₄₋₃₀, o un anillo aromático C₄₋₂₀.

Preferiblemente R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 ó 6 elementos, opcionalmente unido por puente C₁₋₂, y opcionalmente sustituido ó R¹ y R² independientemente representan un grupo alquilo C₁₋₄.

En los compuestos más preferidos de fórmula (I), R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que ellos están unidos, forman un anillo de 6 elementos. Todavía más preferiblemente R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que ellos están unidos, forman un anillo no aromático (es decir un vinil cicloalcano). En los compuestos particularmente preferidos el anillo formado por R¹ y R², junto con el átomo de carbono al que ellos están unidos, está sin sustituir.

Ejemplos representativos de compuestos de vinilo que pueden estar presentes en el agente de nucleación polimérico incluyen el vinil ciclohexano, vinil ciclopentano, vinil-2-metil ciclohexano, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno,

ES 2 317 459 T3

3-metil-1-butenos, 3-etil-1-hexenos o una mezcla de los mismos. El vinil ciclohexano es un compuesto de vinilo particularmente preferido.

En las composiciones particularmente preferidas para su uso en la presente invención un homopolímero de propileno está nucleado con un agente de nucleación polimérico según se definió aquí anteriormente. Todavía más preferiblemente la composición para su uso en la invención comprende además un copolímero de propileno nucleado con un agente de nucleación polimérico o con un agente de nucleación no polimérico (por ejemplo un agente de nucleación no polimérico).

Los agentes de nucleación no poliméricos se pueden añadir a las composiciones para su uso en la invención en una cantidad desde aproximadamente 0,01 por ciento a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total de la composición. En la mayor parte de las aplicaciones, sin embargo, se requieren menos de aproximadamente 3,0 por ciento en peso basado en el peso total de la composición. En algunas aplicaciones, dichos compuestos se pueden añadir en cantidades desde aproximadamente 0,04 a aproximadamente 0,3% en peso (basado en el peso total de la composición) para proporcionar sus características beneficiosas.

Los agentes de nucleación poliméricos pueden estar presentes en las composiciones usadas en la presente invención en cantidades de más de 0,1 ppm, por ejemplo desde aproximadamente 0,1 a 1000 ppm basado en el peso total de la composición. Más preferiblemente los agentes de nucleación poliméricos se pueden añadir a las composiciones en cantidades (basadas en el peso total de la composición) de más de 0,5 ppm, todavía más preferiblemente en cantidades de 1 a 500 ppm, y especialmente preferible de 2 a 100 ppm, por ejemplo 3 a 50 ppm.

Un efecto de la adición de un agente de nucleación a las composiciones usadas en la invención puede ser el de incrementar la Tc de un componente de polímero de propileno. En las composiciones en las que un componente de propileno está nucleado, se prefiere que la Tc de un componente de polímero de propileno nucleado y la Tc de un componente de polímero no nucleado sean diferentes (por ejemplo en al menos 3°C, más preferiblemente en al menos 5°C, y todavía más preferiblemente en al menos 10°C). Preferiblemente las Tc de los componentes son diferentes en 5-30°C, y más preferiblemente en 10-25°C. En las composiciones en las que al menos dos componentes de polímero de propileno están nucleados, se prefiere que las Tc de los componentes nucleados sean diferentes. Todavía más preferiblemente los componentes de polímero de propileno nucleados tienen Tc que difieren en al menos 3°C, más preferiblemente en al menos 5°C, y todavía más preferiblemente en al menos 10°C, por ejemplo 5-30°C ó 10-25°C.

El polipropileno presente en las composiciones usadas en la invención se puede preparar mediante una simple mezcla (por ejemplo mezcla en masa fundida, y preferiblemente mezcla por extrusión), mediante dos o más etapas de polimerización o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes en una polimerización de una etapa. La mezcla se puede realizar, por ejemplo, en un aparato de mezcla convencional (por ejemplo en un extrusor). Los homopolímeros y copolímeros de propileno (por ejemplo los copolímeros al azar) que se pueden usar en esta invención están disponibles comercialmente de varios suministradores, por ejemplo Borealis A/S.

Alternativamente el polipropileno se puede producir en una polimerización multietapas usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de metaloceno o preferiblemente un catalizador de Ziegler-Natta. En una polimerización multietapas preferida una polimerización en un reactor de circuito cerrado va seguida de una polimerización en fase gas en un reactor de fase gas. Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donadores de electrones etc. de tipo convencional.

Un sistema de reactor de circuito cerrado-reactor en fase gas se describe en el Documento EP-A-0887379 y en el Documento WO 92/12182, los contenidos de los cuales se incorporan en la presente invención como referencia y se comercializa por Borealis A/S, Dinamarca como un sistema de reactor BORSTAR. El polímero de propileno usado en la invención se forma así preferiblemente en un procedimiento en dos etapas que comprende una primera polimerización en circuito cerrado en suspensión seguida de una polimerización en fase gas en la presencia de un catalizador de Ziegler-Natta.

Con respecto a los procedimientos en suspensión y en fase gas preferidos antes mencionados se puede proporcionar la siguiente información general con respecto a las condiciones del procedimiento.

En la fase en suspensión se usa preferiblemente una temperatura de 40°C a 110°C, y preferiblemente entre 60°C y 100°C, y en particular entre 80°C y 90°C. La presión en la fase en suspensión está preferiblemente en el intervalo desde 20 a 80 bares, y preferiblemente desde 30 a 60 bares, estando disponible la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular. El producto de reacción de la polimerización en suspensión, la cual se realiza preferiblemente en un reactor de circuito cerrado, se transfiere a un reactor en fase gas subsiguiente, en el que la temperatura está preferiblemente dentro del intervalo desde 50°C a 130°C, y más preferiblemente desde 80°C a 100°C. La presión en el reactor en fase gas está preferiblemente en el intervalo desde 5 a 50 bares, más preferiblemente desde 15 a 35 bares, de nuevo disponible con la opción de añadir hidrógeno con el fin de controlar el peso molecular.

El tiempo de residencia puede variar en las zonas del reactor identificadas anteriormente. El tiempo de residencia en la reacción en suspensión, por ejemplo en el reactor de circuito cerrado, puede estar en el intervalo desde 0,5 a 5 horas, por ejemplo 0,5 a 2 horas. El tiempo de residencia en el reactor de fase gas puede ser desde 1 a 8 horas.

ES 2 317 459 T3

Las propiedades del polipropileno producido con el procedimiento indicado anteriormente se pueden ajustar y controlar con las condiciones del procedimiento según se conoce por una persona especializada, por ejemplo mediante uno o más de los siguientes parámetros del procedimiento: temperatura, alimentación de hidrógeno, alimentación de los comonomeros, alimentación de propileno, catalizador, tipo y cantidad de donador externo, y desglose entre los dos o más componentes del polímero.

Preferiblemente, el primer componente de polímero de propileno usado en la invención se produce en un reactor de circuito cerrado que opera de manera continua en el que el propileno (y el comonomero cuando se requiera) se polimeriza en la presencia de un catalizador de polimerización (por ejemplo un catalizador de Ziegler-Natta) y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, y preferiblemente isobutano o propano.

El segundo componente de polímero de propileno se puede formar en un reactor en fase gas usando el mismo catalizador. Se puede emplear la polimerización previa como se conoce bien en la técnica. La naturaleza del catalizador de Ziegler-Natta se describe en numerosas publicaciones anteriores, por ejemplo en el Documento US 5.234.879.

La nucleación de los componentes de propileno para su uso en la invención se puede realizar mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante mezcla. Más preferiblemente, sin embargo, cuando el agente de nucleación es un polímero que contiene unidades de un compuesto de vinilo, los polímeros de propileno nucleados se preparan mediante la modificación de un catalizador de polimerización con compuestos de vinilo según se describió aquí anteriormente y usando el catalizador modificado para la polimerización del propileno, opcionalmente en la presencia de los comonomeros. Los sistemas catalíticos y las condiciones de reacción adecuadas para su aplicación en el último método se describen en el Documento WO 99/24501. Por ejemplo, los ejemplos 1 y 2 descritos en el mismo describen un procedimiento específico que se puede usar para preparar un polímero de propileno que comprende un agente de nucleación polimérico para su uso en las composiciones de la presente invención.

Las composiciones de polímero de la presente invención pueden contener también cualesquiera aditivos convencionales (por ejemplo estabilizadores del procedimiento, del calor y de la luz, colorantes, agentes de espumación, agentes de soplado etc.). Puede estar también presente una carga (por ejemplo talco).

Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un modificador del impacto. Mediante la expresión "modificador del impacto" se quiere significar cualquier polímero que funcione para incrementar la resistencia al impacto de las composiciones de polímero. Se puede usar cualquier modificador del impacto convencional (por ejemplo cualquier elastómero o plastómero). Por ejemplo el modificador del impacto puede ser uno o más copolímero elastomérico de propileno y uno o más comonomero de olefina (por ejemplo EPR (caucho de etileno-propileno)), un LLDPE (polietileno de baja densidad lineal), un LDPE (polietileno de baja densidad) o una mezcla de los mismos.

El copolímero de propileno elastomérico y uno o más comonomero de olefina comprende preferiblemente 20 a 90% en peso de comonomero de olefina (por ejemplo etileno o una α -olefina C_{4-8}). Las cantidades adecuadas de etileno o de olefina C_{4-8} en el copolímero de propileno elastomérico son del 25 al 75% en peso, y más preferiblemente del 30 al 60% en peso. Preferiblemente el comonomero es etileno.

El copolímero de propileno elastomérico y de uno o más comonomero de olefina preferible particularmente es el caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o el caucho de etileno-propileno (EPR) (por ejemplo EPR). Los EPR adecuados para su uso en la invención están disponibles comercialmente. Por ejemplo se puede usar Dutral CO 058 de Polimeri Europa como el modificador del impacto.

El LLDPE que puede estar presente como un modificador del impacto es preferiblemente un copolímero de etileno y uno o más comonomeros de olefina (por ejemplo de α -olefina C_{3-8}). Las cantidades de α -olefina C_{3-8} en el copolímero son de 3 a 50% en moles, más preferiblemente de 5 a 30% en moles, por ejemplo de 7 a 20% en moles. Preferiblemente el comonomero es propileno, buteno u octeno, por ejemplo octeno.

Preferiblemente el LLDPE tiene una MFR_2 (relación de fluidez I_{21}/I_2) de 0,5 a 30 g/10 min, más preferiblemente de 3-15 g/10 min, y todavía más preferiblemente de 4 a 12 g/10 min. Todavía más preferiblemente el LLDPE tiene una densidad de 820-910 kg./m³, más preferiblemente de 850-900 kg./m³, por ejemplo de aproximadamente 860-890 kg./m³. El LLD-PE para su uso como un modificador del impacto está disponible comercialmente de Exxon Mobil bajo los nombres comerciales de Exact 5361 y Vistamaxx VM6100 y de DexPlastomers bajo el nombre comercial de Exact 8210.

El LDPE que puede estar presente como un modificador del impacto tiene preferiblemente una MFR_2 de 0,5 a 30 g/10 min, y más preferiblemente de 1-15 g/10 min. Todavía más preferiblemente el LDPE tiene una densidad de 900-990 kg./m³, y más preferiblemente de 905-930 kg./m³, por ejemplo aproximadamente 910-925 kg./m³. El LDPE para su uso como un modificador del impacto está disponible comercialmente de Borealis A/S bajo los nombres comerciales de CA9150 y FG5190.

Los modificadores del impacto preferidos presentes en las composiciones usadas en la invención incluyen EPR y/o LLDPE según se describió aquí anteriormente. Un modificador del impacto particularmente preferido es el LLDPE.

ES 2 317 459 T3

Las composiciones de polímero se pueden preparar mediante cualesquiera métodos convencionales conocidos en la técnica, por ejemplo mediante mezcla de cada uno de los componentes descritos aquí anteriormente. La composición se puede preparar también mediante fabricar los componentes de polipropileno en un procedimiento BORSTAR según se describió aquí anteriormente y opcionalmente mezclar el polímero que se obtiene con un modificador del impacto. Si está presente un modificador del impacto, sin embargo, él se introduce preferiblemente en las composiciones usadas en la invención mediante la realización de un procedimiento de polimerización adicional en la presencia de los componentes de polímero de propileno. Si se usa este procedimiento se produce un polipropileno heterofásico. En este caso, se puede añadir opcionalmente un modificador del impacto externo adicional después de que haya terminado la polimerización.

El polipropileno heterofásico se puede preparar mediante cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, el polipropileno producido de acuerdo con los procedimientos indicados anteriormente se puede transferir a un reactor adicional, preferiblemente a un reactor en fase gas, con el fin de polimerizar un modificador del impacto (por ejemplo EPR).

Esta etapa de la polimerización se realiza preferiblemente como una polimerización en fase gas en uno o más reactores de fase gas. Se prefiere particularmente que esta etapa de la polimerización se realice en un reactor de fase gas al cual se alimenta el polipropileno junto con los comonómeros (por ejemplo etileno y propileno), y si se necesita hidrógeno.

Las condiciones para la polimerización están dentro de los límites de las condiciones de producción convencionales, por ejemplo para el EPR según se describe en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Segunda Edición, volumen 6, páginas 545-558. La temperatura para la polimerización del EPR es preferiblemente de 40 a 90°C, y más preferiblemente de 60 a 70°C. La presión es preferiblemente de 500 a 3000 kPa, y preferiblemente de 1000 a 2000 kPa. El procedimiento, por ejemplo el contenido en comonómero y la MFR, se puede controlar de una manera conocida.

Las composiciones preferidas para su uso en la invención comprenden menos de 20% en peso, preferiblemente menos de 10% en peso, y todavía más preferiblemente menos de 5% en peso de modificador del impacto basado en el peso total de la composición. Las composiciones particularmente preferidas no contienen ningún modificador del impacto.

La MFR₂ de las composiciones de polímero usadas en la invención es preferiblemente de 1 a 40, más preferiblemente de 7 a 30 g/10 min, y todavía más preferiblemente de 10 a 25 g/10 min, por ejemplo de aproximadamente 15 a 20 g/10 min. La distribución del peso molecular de las composiciones preferidas está en el intervalo de 1,5 a 10, más preferiblemente de 2 a 7, y todavía más preferiblemente de 3 a 5, por ejemplo de aproximadamente 2 a 4.

Para asegurar que la composición está en una forma adecuada para el moldeo por rotación de los productos de cualquier reacción de polimerización se puede convertir a la forma de polvo ó de gránulos. El tamaño medio de partícula del polvo/gránulos es preferiblemente inferior a 1000 micrómetros, preferiblemente de 100 a 650 micrómetros, por ejemplo de aproximadamente 500-600 micrómetros. Los polvos/gránulos de tamaño adecuado se pueden preparar por ejemplo mediante molienda.

Alternativamente se pueden producir microgránulos mediante el uso la técnica descrita en el Documento WO 00/35646 en la que una composición de polímero se extruye en la forma de masa fundida a través de una boquilla y se granula para proporcionar partículas que tienen una distribución de tamaños particular. Las partículas se secan a continuación a niveles muy bajos de humedad para mejorar su capacidad de moldeo por rotación.

Las composiciones de polímero de la presente invención tienen un cierto número de propiedades ventajosas que las convierten en especialmente adecuadas para su uso en la fabricación de artículos moldeados por rotación. El moldeo por rotación se puede realizar de acuerdo con las condiciones estándar. El polvo del polímero se coloca en un molde el cual a continuación se transfiere a un horno y se hace rotar, preferiblemente alrededor de dos ejes para distribuir el polvo de polímero sobre las superficies calientes del molde. El ciclo de calentamiento se continúa hasta que todo el polvo se ha fundido y formado una capa continua dentro del molde. A continuación el molde se separa del horno y se enfría hasta que el polímero se ha solidificado. A continuación se separa el artículo moldeado.

El período de tiempo durante el cual se debe calentar el molde depende de la naturaleza del artículo a ser moldeado, la cantidad y naturaleza de la composición de polímero presente y de la temperatura del horno. Las temperaturas típicas del horno de moldeo por rotación son de 230 a 400°C, y más particularmente de 260 a 320°C (por ejemplo aproximadamente 290°C). El tiempo de calentamiento se elige de tal manera que la temperatura máxima del aire interno (PIAT) en el molde sea de 160 a 300°C, y más preferiblemente de 170 a 250°C (por ejemplo aproximadamente 240°C). Esta temperatura se puede medir usando un aparato Rotolog[®] ó un equipo similar para controlar la temperatura o se puede elegir en base a una experiencia previa. El horno puede estar opcionalmente presurizado para reducir el periodo de tiempo en el molde. Las presiones típicas que se pueden usar son inferiores a 4 bares, y más preferiblemente inferiores a 1 bar (por ejemplo aproximadamente 0,5 bar).

ES 2 317 459 T3

El enfriamiento se puede realizar bajo una corriente de aire, pulverización con agua o niebla o simplemente en el aire del ambiente a la temperatura ambiente. Se puede emplear también una combinación de estos métodos. Preferiblemente el enfriamiento se consigue usando una combinación de aire soplado seguido de aire ambiente o aire recién soplado. Los tiempos de enfriamiento son normalmente de una magnitud similar a los tiempos de calentamiento o ligeramente más prolongados. El enfriamiento lento reduce la cantidad de deformación en el artículo, pero las composiciones de esta invención son mucho menos propensas a la deformación que las composiciones de polipropileno de la técnica anterior. El artículo moldeado se puede separar del molde en cualquier momento conveniente después de que se haya producido la solidificación.

La persona especializada es capaz de manipular la temperatura, el tiempo y la relación de la velocidad de rotación dentro de un aparato de moldeo por rotación para asegurar que se producen artículos moldeados bien conformados. Las condiciones del moldeo por rotación particularmente preferidas son: temperatura del horno 230-350°C (por ejemplo 290°C), PIAT de 170 a 250°C (por ejemplo 240°C), tiempo en el horno de 5 minutos a 120 minutos (por ejemplo aproximadamente 15 minutos), relación de rotación 0,1-20 rpm/0,1-20 rpm (por ejemplo 9 rpm/1,4 rpm).

Una ventaja de usar las composiciones de polímero descritas aquí anteriormente en el moldeo por rotación es que los artículos moldeados por rotación que se obtienen tienen una excelente rigidez bajo carga así como también deformaciones sorprendentemente bajas.

Las composiciones para su uso en la presente invención tienen preferiblemente un módulo de tracción que es superior al módulo de tracción calculado sobre una base en peso a partir de los módulos de tracción de cada uno de los componentes de polímero de propileno de los cuales está constituida dicha composición (en la que el módulo de tracción se determina sobre muestras maquinadas a partir de muestras moldeadas por rotación según se describe en los ejemplos). Las composiciones preferidas tienen un módulo de tracción de al menos 1200 MPa, más preferiblemente de al menos 1300 MPa, y todavía más preferiblemente de al menos 1400 MPa, por ejemplo de al menos 1500 MPa.

Las composiciones para su uso en la presente invención tienen preferiblemente una deformación que es inferior a la deformación calculada sobre una base de peso a partir de las deformaciones de cada uno de los componentes del polímero de propileno de los cuales dicha composición está constituida (en los que la deformación se determina según se describe en los ejemplos). Particularmente preferible las composiciones tienen una deformación que es inferior al 50%, todavía más preferiblemente inferior al 20% de la deformación calculada sobre una base de peso según se describió anteriormente. Las composiciones preferidas tienen una deformación de menos de 25 mm, más preferiblemente de menos de 15 mm, y todavía más preferiblemente de menos de 10 mm, por ejemplo de menos de 5 mm.

Todavía más preferiblemente las composiciones para su uso en la presente invención tienen un módulo de tracción que es más elevado que el módulo de tracción calculado sobre una base de peso a partir de los módulos de tracción de cada uno de los componentes del polímero de propileno de los que dicha composición está constituida y una deformación que es inferior a la deformación calculada sobre una base de peso a partir de las deformaciones de cada uno de los componentes del polímero de propileno de los cuales dicha composición está constituida. Las composiciones particularmente preferidas para su uso en la presente invención tienen una deformación de $\leq -36 + (0.039 \times \text{Módulo de Tracción})$, las composiciones todavía más preferidas tienen una deformación de $\leq -40 + (0.039 \times \text{Módulo de Tracción})$, y las composiciones todavía mucho más preferidas tienen una deformación de $\leq -43 + (0.039 \times \text{Módulo de Tracción})$, por ejemplo las composiciones tienen una deformación de $\leq -46 + (0.039 \times \text{Módulo de Tracción})$.

Las composiciones más preferidas para su uso en la presente invención tienen al menos dos (preferiblemente todas) de las propiedades siguientes (i)-(iii) en las que el módulo de tracción se determina sobre muestras trabajadas en máquina a partir de muestras moldeadas por rotación según se describe en los ejemplos y la deformación y la HDT B se determinan según se describe en los ejemplos:

- i) Módulo de Tracción (MPa): al menos 1200, y preferiblemente al menos 1300, por ejemplo al menos 1400.
- ii) Deformación (mm): menos de 15, y preferiblemente menos de 10, por ejemplo menos de 5.
- iii) HDT B (°C): al menos 90°C, y preferiblemente al menos 100°C, por ejemplo al menos 105°C.

Los ejemplos representativos de los artículos que se pueden moldear por rotación usando las composiciones de la presente invención incluyen piezas de automóvil (por ejemplo depósitos de combustible, guardabarros y conductos para el aire), muebles (por ejemplo muebles de diseño, muebles para el jardín, equipos para el jardín (por ejemplo vallas), piezas para interiores (por ejemplo lavadoras, piezas del lavavajillas, piezas del calentador) y depósitos (por ejemplo depósitos para agua caliente).

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos no limitantes siguientes.

ES 2 317 459 T3

Ensayos Analíticos

Los valores citados en la descripción y en los ejemplos se midieron de acuerdo con los ensayos siguientes:

- i) La MFR₂ se midió de acuerdo con ISO 1133 a 230°C con una carga de 2,16 kg para el polipropileno y a 190°C con una carga de 2,16 kg para el polietileno.
- ii) La densidad se midió de acuerdo con ISO 1183.
- iii) El peso molecular medio ponderado, M_w y la distribución del peso molecular ($MWD = M_w/M_n$ en la que M_n es el peso molecular medio numérico) se midió mediante un método basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus con columna 3 x HT&E stiragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El equipo de la columna se calibró usando el sistema de calibrado universal con patrones de PS (poliestireno) con MWD estrecha (la constante de Mark Howings K: $9,54 \times 10^{-5}$ y a: 0,725 para el PS, y K: $3,92 \times 10^{-4}$ y a: 0,725 para el PE).
- iv) El contenido en comonomero se determinó de una manera conocida basada en la FTIR (espectrofotometría de infrarrojo por transformada de Fourier), calibrada con C¹³RMN.
- v) La temperatura de fusión (T_m), la temperatura de cristalización (T_c) y el grado de cristalinidad (X_c) se midieron de acuerdo con ISO 11357. Las muestras se cortaron a partir de películas de 0,2 mm, moldeadas por compresión. Las medidas se efectuaron en las condiciones siguientes:

Etapas	Programa de temperatura	Velocidad de calentamiento/enfriamiento °C/min	Tiempo (min)
1 ^{er} calentamiento	20-225 °C	10	5
Isotérmico	225 °C		
Enfriamiento	225-20 °C	~ 10	
Isotérmico	20 °C		1
2 ^o calentamiento	20-225 °C	10	

Las T_m y X_c se determinaron a partir del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad (X_c) se calculó usando una entalpía de fusión del PP 100% igual a 209 J/g.

Propiedades de rigidez bajo carga

- viii) La rigidez bajo carga se midió sobre muestras (de acuerdo con ISO 3167 - muestra para ensayo multi-propósito. Tipo B (molidas)) de acuerdo con ISO 527-2:1993. El espesor de las muestras moldeadas por compresión era de 4 mm y el espesor de las muestras moldeadas por rotación era de 3,3-3,8 mm. El módulo se midió a una velocidad de 1 mm/min y el esfuerzo a deformación se midió a 50 mm/min.

Resistencia térmica

- ix) La temperatura de deformación térmica se midió de acuerdo con ISO-75-2:Método B sobre placas moldeadas por compresión que tienen un espesor de 4 mm.

Deformación

- x) La deformación se determinó sobre artículos moldeados por compresión de acuerdo con el método descrito por Glomsaker, T y colaboradores en Polymer Engineering and Science 45, 945-952 (2005) excepto que la temperatura de fusión usada era de 225°C en lugar de 200°C.

ES 2 317 459 T3

Preparación de los componentes del polímero de propileno

Los polímeros que tienen las propiedades que se indican en la tabla a continuación se prepararon de acuerdo con los métodos descritos en la técnica anterior indicada o se compraron del suministrador indicado.

Polímero	Naturaleza	MFR ₂ g/10 min	Nucleado	Contenido en C ₂ % en peso	T _c °C	Módulo de tracción MPa	Deformación de la barra mm	HDT B (°C)
1 ^a	Homopolímero	20	Si, con un polímero de VCH	-	129	2200	47	112
2 ^b	Copolímero (al azar)	23	Millad 3988	5,7	110	640	1	60

a- Preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 del Documento WO 00/68315.

b- Preparado de acuerdo con el Documento EP 0887379 con un catalizador que se describe en el Documento EP-A-491566.

Preparación de las composiciones de polímero

Las composiciones de polímero que comprenden los polímeros que se muestran en la tabla más adelante se prepararon mediante mezcla en seco, gránulo con gránulo, en un mezclador y su subsiguiente mezcla en masa fundida en un extrusor de doble husillo. A continuación los polímeros se molieron criogénicamente con ayuda de N₂ líquido para formar un polvo que tiene un tamaño medio de partícula de 500-600 micrómetros.

Composición	Polímero 1 (% en peso)	Polímero 2 (% en peso)
C1	40	60
C2	50	50
C3	60	40
C4	70	30

Todas las composiciones se mezclaron junto con 500 ppm de Irgafos 168 y 800 ppm de Irganox 1010

Preparación de cajas moldeadas por rotación

Las composiciones 1-4 se moldearon por rotación para formar cajas que tienen un espesor de pared de 3,5 mm usando una máquina de moldeo por rotación Ferry Rotospeed E60 (lanzadera con rotación biaxial) de acuerdo con las condiciones siguientes: temperatura del horno 290°C, PIAT 240°C, tiempo en el horno 14 min, relación de rotación 9/1,4, sin inversión de la rotación, tiempo de enfriamiento 15 minutos con aire forzado.

Las propiedades de las cajas que se obtienen se resumen en la tabla a continuación.

ES 2 317 459 T3

Composición	Módulo de tracción (MPa)	Módulo de tracción calculado (MPa)*	Deformación de la barra (mm)	Deformación de la barra calculada (mm)*	HDT B (°C)
C1	1270	1264	1	19,4	105
C2	1487	1420	2,7	24,0	> 105
C3	1644	1576	9	28,6	> 105
C4	1716	1532	31,7	33,2	> 105

* Calculados sobre una base en peso a partir de los módulos/deformaciones de los componentes del polímero de propileno que comprenden la composición, por ejemplo el módulo de tracción calculado de C1 es $((40 \times 2200) + (60 \times 640))/100$.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de polímero para el moldeo por rotación, en el que dicha composición comprende:

- (i) al menos dos componentes de polímero de propileno; y
- (ii) un agente de nucleación.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos componentes de polímero de propileno tienen diferente isotacticidad y/o diferente contenido en comonomero.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que dichos componentes de polímero de propileno tienen diferentes temperaturas de cristalización (T_c) (por ejemplo los al menos dos componentes de polímero de propileno tienen T_c que difieren en al menos 5°C).

4. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dichos componentes de polímero de propileno tienen una distribución de comonomeros bimodal.

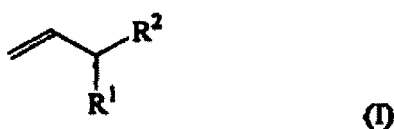
5. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dichos componentes de polímero de propileno comprenden un homopolímero de propileno y uno o más copolímeros de propileno.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho componente de copolímero de propileno es un copolímero al azar.

7. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición está nucleada con un agente de nucleación polimérico.

8. Uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho agente de nucleación polimérico es un polímero que contiene unidades de compuesto de vinilo.

9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho compuesto de vinilo se obtiene a partir de un compuesto de vinilo de fórmula (I):



en la que R^1 y R^2 , junto con el átomo de carbono al que ellos están unidos, forman un sistema de anillo condensado opcionalmente sustituido o un anillo saturado, insaturado o aromático, en el que dicho sistema de anillo o anillo comprende 4 a 20 átomos de carbono (por ejemplo 5 a 12 átomos de carbono) o R^1 y R^2 independientemente representan un alcano C_{4-30} lineal o ramificado, un cicloalcano C_{4-30} , o un anillo aromático C_{4-20} .

10. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición está nucleada con un agente de nucleación no polimérico.

11. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición comprende 10 a 70% en peso de al menos un componente de polímero de propileno y 10 a 70% en peso de al menos un componente de polímero de propileno diferente (basado en el peso total de la composición).

12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha composición comprende 30 a 60% en peso (por ejemplo 40 a 50% en peso) de al menos un componente de polímero de propileno y 30 a 60% en peso (por ejemplo 40 a 50% en peso) de al menos un componente de polímero de propileno diferente.

13. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición comprende menos de 20% en peso de modificador del impacto.

14. Uso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicha composición no comprende un modificador del impacto.

15. Un procedimiento para la preparación de un artículo que comprende moldear por rotación una composición de polímero según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

ES 2 317 459 T3

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que dicha composición tiene un módulo de tracción que es más elevado que el módulo de tracción calculado sobre una base de peso a partir de los módulos de tracción de cada uno de los componentes de polímero de propileno de los cuales está constituida dicha composición.

5 17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 ó la reivindicación 16, en el que dicha composición tiene una deformación que es inferior a la deformación calculada sobre una base de peso a partir de las deformaciones de cada uno de los componentes de polímero de propileno de los cuales está constituida dicha composición.

10 18. Un artículo obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-17.

19. Un artículo moldeado por rotación que comprende una composición de polímero según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

15 20. Un artículo moldeado por rotación de acuerdo con la reivindicación 18 ó la reivindicación 19, en el que dicha composición tiene un módulo de tracción que es más elevado que el módulo de tracción calculado sobre una base de peso a partir de los módulos de tracción de cada uno de los componentes de polímero de propileno de los cuales está constituida dicha composición.

20 21. Un artículo moldeado por rotación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que dicha composición tiene una deformación que es inferior a la deformación calculada sobre una base de peso a partir de las deformaciones de cada uno de los componentes de polímero de propileno de los cuales está constituida dicha composición.

25 22. Un artículo moldeado por rotación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, en el que dicha composición tiene al menos dos de las siguientes propiedades (i) - (iii):

i) Módulo de Tracción (MPa): al menos 1200, y preferiblemente al menos 1300, por ejemplo al menos 1400

30 ii) Deformación (mm): menos de 15, y preferiblemente menos de 10, por ejemplo menos de 5

iii) HDT B (°C): al menos 90°C, y preferiblemente al menos 100°C, por ejemplo al menos 105°C.

35 23. Un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 22, que es una pieza de automóvil, mueble, equipo de jardín, pieza de interior o depósito.

40

45

50

55

60

65