

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 636**

51 Int. Cl.:

B05D 3/02	(2006.01)	B32B 27/18	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)	B32B 27/20	(2006.01)
B05D 7/22	(2006.01)	B32B 27/28	(2006.01)
F16L 58/10	(2006.01)	B32B 27/30	(2006.01)
F16L 9/147	(2006.01)	B32B 27/34	(2006.01)
B05D 1/00	(2006.01)	B32B 1/00	(2006.01)
B05D 1/36	(2006.01)	B32B 1/02	(2006.01)
B32B 15/08	(2006.01)		
B32B 15/18	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2009 PCT/EP2009/055454**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009 WO09141227**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2009 E 09749717 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2279046**

54 Título: **Artículos revestidos por rotomoldeado**

30 Prioridad:

21.05.2008 EP 08156618

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

28.09.2017

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

MAZIERS, ERIC

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 634 636 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

Artículos revestidos por rotomoldeado

La presente invención se refiere al campo de tubos de acero y recipientes revestidos por rotomoldeado con polietileno producido con metaloceno.

- 5 La técnica de revestimiento por rotomoldeado permite la aplicación de un revestimiento polimérico sin costura a las superficies interiores de estructuras metálicas

10 El moldeo rotativo o rotomoldeo ("rotomoulding") se usa para la fabricación de productos de plástico huecos, simples a complejos. Puede ser usado para moldear una diversidad de materiales tales como polietileno, polipropileno, policarbonato poliamida o cloruro de polivinilo (PVC). El polietileno lineal de baja densidad se usa preferentemente tal como se describe, por ejemplo, en "Some new results on rotational molding of metallocene polyethylenes" por D. Annechini, E. Takacs y J. Vlachopoulos in ANTEC, vol. 1, 2001.

El polietileno representa más del 80% de los polímeros usados en el mercado del moldeo rotativo. Esto es debido a la excelente resistencia del polietileno a la degradación térmica durante el procesamiento, a sus propiedades de fácil molido, buena fluidez e impacto a baja temperatura.

15 Se ha usado una variante del moldeo rotativo para aplicar un revestimiento uniforme a las superficies internas de estructuras metálicas, en las que la estructura metálica actúa como molde. Los polímeros que se usan típicamente en revestimiento por rotomoldeado deben tener excelente adherencia al metal. Se han seleccionado de entre polietileno reticulado o fluoropolímeros tales como por ejemplo difluoruro de polivinilo (PVDF), etileno-clorotrifluoroetileno (ECTFE) o etileno-tetrafluoroetileno (ETFE) o etileno y alcohol vinílico (EVOH) o poliamida (PA).

20 Este enfoque de combinar plástico y metal ofrece las ventajas de los plásticos, tales como la resistencia a la corrosión y la facilidad de limpieza, con las de los metales, tales como la estabilidad estructural y dimensional. Cualquier tipo de metal puede ser revestido por rotomoldeado siempre que el revestimiento de plástico seleccionado se adhiera a su superficie.

25 Debido a los problemas de adhesión, el polietileno no se ha usado hasta ahora en el revestimiento por rotomoldeado. Debido a que es el material usado más comúnmente en el moldeo rotativo, debido a que tiene propiedades deseables y debido a que es muy barato, sería deseable usarlo en el revestimiento por rotomoldeado.

Un objetivo de la presente invención es preparar artículos revestidos por rotomoldeado en los que el revestimiento es preparado a partir de polietileno preparado con metaloceno.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos revestidos por rotomoldeado en los que el revestimiento sea homogéneo.

30 También es un objetivo de la presente invención preparar artículos revestidos por rotomoldeado en los que el revestimiento de polietileno tenga una excelente adherencia al metal.

Cualquiera de estos objetivos es resuelto al menos parcialmente por la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención describe el uso en un procedimiento de revestimiento por rotomoldeado para preparar artículos huecos revestidos internamente, que comprenden:

- 35 a) una capa superficial exterior preparada a partir de una aleación que contiene hierro;
- b) una composición de capa de revestimiento interior que comprende una resina basada en polietileno;
- c) capas adicionales opcionales no posicionadas entre las capas a) y b), preparadas a partir de poliamida (PA), etileno y alcohol vinílico (EVOH), polipropileno (PP) o polietileno (PE) y posicionadas en el lado de una capa b) opuesta a la capa a);

40 de una composición para la capa de revestimiento b) que consiste entre el 80 y el 98% en peso en base al peso total de dicha capa de revestimiento interior b) de una resina basada en polietileno preparada con un componente catalizador de bistetrahidroindenilo o bisindenilo y entre el 2 y el 20% en peso de una combinación de polietileno y ionómero funcionalizados.

Por consiguiente, la presente invención describe artículos revestidos por rotomoldeado que comprenden:

- 45 a) una capa de revestimiento exterior preparada a partir de una aleación que contiene hierro;
- b) una capa de revestimiento interior preparada a partir de una resina basada en polietileno, que consiste entre el 80

y el 98% en peso en base al peso total de dicha capa de revestimiento interior b) de una resina basada en polietileno preparada con un componente catalizador de bistetrahidroindenilo o bisindenilo, y entre el 2 y el 20% en peso de una combinación de polietileno y ionómero funcionalizados.

5 c) capas adicionales opcionales no posicionadas entre las capas a) y b), preparadas a partir de poliamida (PA), etileno y alcohol vinílico (EVOH), polipropileno (PP) o polietileno (PE) y posicionadas en el lado de la capa b) opuesto a la capa a).

La capa de revestimiento interior b) comprende homopolímeros o copolímeros de etileno, polietileno injertado e ionómero. En esta descripción, los copolímeros se preparan a partir de un monómero y uno o más comonómeros.

10 De manera ventajosa, el polietileno preparado con metaloceno puede ser una mezcla de resinas de polietileno producidas con metaloceno que tienen densidad y/o índice de fusión diferentes para ajustar las propiedades del revestimiento de polietileno.

15 Las poliolefinas funcionalizadas o injertadas, si están presentes, son poliolefinas injertadas con un material que proporciona polaridad y/o reactividad y, por lo tanto, dependen de la naturaleza de las capas adyacentes. Preferentemente, en la presente invención, las poliolefinas se injertan con anhídrido y preferentemente, la poliolefina es polietileno o polipropileno, más preferentemente, es polietileno. Se usa un ionómero en combinación con el polietileno injertado.

El polietileno funcionalizado o injertado proporciona excelentes propiedades de adhesión, mientras que los ionómeros mejoran las propiedades mecánicas.

20 Un ionómero es un polielectrolito que comprende copolímeros que contienen unidades repetidas eléctricamente neutras y una fracción de unidades ionizadas, que representan normalmente como máximo el 15 por ciento del polímero. Se unen de tal manera que, a pesar de que son rígidos a temperatura ambiente, los enlaces pueden romperse térmicamente y los nuevos enlaces causarían que el material actúe como si fuera un material termoplástico. Las atracciones iónicas resultantes influyen fuertemente sobre las propiedades del polímero, especialmente sus propiedades mecánicas.

25 En un ionómero, las cadenas no polares se agrupan entre sí y los grupos iónicos polares se atraen entre sí. Esto permite que los ionómeros termoplásticos actúen de manera similar a los polímeros reticulados o los copolímeros de bloques, pero de hecho son reticulantes reversibles. Cuando se calientan, los grupos iónicos pierden sus atracciones mutuas y las cadenas pasan a ser móviles. El movimiento de las cadenas aumenta con el aumento de la temperatura y los grupos ya no pueden permanecer en sus agrupaciones. Esto produce un polímero que tiene las propiedades de un elastómero y la procesabilidad de un termoplástico.

30 Los ionómeros adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre poli(etileno-co-ácido metacrílico). Este polímero es una sal de sodio o de zinc de copolímeros derivados de etileno y ácido metacrílico.

35 El polietileno preferente según la presente invención es un homo- o copolímero de etileno producido con un catalizador que comprende un componente catalizador de bistetrahidroindenilo o bisindenilo sobre un soporte de sílice/aluminoxano. Más preferentemente, el componente de metaloceno es dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil-zirconio o dicloruro de dimetilsilileno-bis (2-metil-4-fenil-indenil)zirconio. El componente metaloceno más preferente es dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil zirconio.

40 El índice de fusión de la resina de polietileno usada preferentemente en la presente invención es típicamente al menos igual a 0,5 dg/min, preferentemente de al menos 1 dg/min. Es preferentemente como máximo igual a 25 dg/min, preferentemente como máximo 20 dg/min. El índice MI2 de fluidez en caliente se mide siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 1283 a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg.

Los homopolímeros y copolímeros de etileno que pueden usarse en la presente invención tienen preferentemente una densidad de al menos 0,920 g/cm³, preferentemente de al menos 0,930 g/cm³. Es como máximo de 0,965 g/cm³, preferentemente como máximo de 0,960 g/cm³. La densidad se mide siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 1505 a 23°C.

45 El polietileno de la presente invención puede tener también una distribución de pesos moleculares bi o multimodal, es decir, puede ser una mezcla de dos o más polietilenos con distribuciones de peso molecular diferentes, que pueden ser mezclados física o químicamente, es decir, producidos secuencialmente en dos o más reactores.

50 La polidispersidad D del polietileno adecuado para la presente invención está comprendida en el intervalo de 2 a 20, preferentemente de 2 a 15, más preferentemente menor de o igual a 10, y más preferentemente menor de o igual a 6, estando asociado típicamente este último intervalo con las resinas de polietileno preparadas con metaloceno preferentes. El índice D de polidispersidad se define como la relación Mw/Mn del peso Mw molecular promedio en peso y el peso Mn

molecular promedio en número.

Las resinas de la presente invención pueden comprender también otros aditivos, tales como por ejemplo antioxidantes, eliminadores de ácidos, aditivos antiestáticos, cargas, aditivos de deslizamiento o aditivos antibloqueo, aditivo de procesamiento.

- 5 El metal usado como capa de revestimiento exterior en el artículo revestido por rotomoldeado es preferentemente acero.
- En el revestimiento por rotomoldeado, el artículo de metal se usa como molde. Dicho molde se llena con la composición peletizada usada como capa de revestimiento interior, se coloca en el horno y se moldea por rotomoldeado.
- Pueden añadirse capas adicionales no posicionadas entre las capas a) y b) indicadas anteriormente, y preparadas a partir de diferentes materiales para proporcionar propiedades específicas.
- 10 De manera ventajosa, dichas capas adicionales pueden prepararse a partir de polipropileno, polietileno, poliamida, fluoruro de polivinilideno o fluoropolímeros que contienen grupos funcionales, etileno y alcohol vinílico.
- El polipropileno que puede usarse en la presente invención tiene típicamente un índice MI2 de fluidez en caliente de 1,5 a 100 g/10 min. El índice MI2 de fluidez en caliente se mide siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 1238 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg.
- 15 Las poliamidas que pueden usarse en la presente invención son los productos de condensación:
- de uno o más aminoácidos tales como ácido aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico de una o más lactamas, tales como caprolactama, oenanolactama y laurilactama;
 - de una o más sales o mezclas de diaminas tales como hexametildiamina, dodecametilendiamina, metaxilendiamina, bis (p-aminociclohexil)metano y trimetilhexametildiamina con diácidos tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico.
- 20 Como ejemplos de poliamidas, pueden citarse PA 6 y PA 6-6.
- También es posible, de manera ventajosa, usar copoliamidas. Pueden citarse las copoliamidas resultantes de la condensación de al menos dos ácidos α,ω -aminocarboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y un ácido α,ω -aminocarboxílico. Pueden citarse también las copoliamidas resultantes de la condensación de al menos un ácido α,ω -aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.
- 25 Como ejemplo de copoliamida, pueden citarse PA 6/12 y PA 6/6-6.
- También pueden usarse mezclas de poliamida y poliolefinas como capa o capas adicionales. La poliamida es tal como se ha descrito anteriormente. La poliolefina puede ser una poliolefina funcional o no funcionalizada o puede ser una mezcla de al menos una poliolefina funcionalizada y/o al menos una poliolefina no funcionalizada.
- 30 Más generalmente, también pueden usarse materiales terminados con amina en la capa o capas adicionales y se seleccionan preferentemente de entre poliamida diamina (PA_{di}NH₂).
- Las poliamidas pueden ser también poliamidas modificadas por impacto o poliamidas espumadas.
- 35 La capa o las capas adicionales pueden prepararse, de manera ventajosa, a partir de poliuretano o de una composición que comprende poliamida y copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), o de copolímero de etileno y alcohol vinílico solos y más generalmente, de una composición que comprende poliamida y una capa barrera.
- Dichos revestimientos de capas múltiples pueden prepararse mediante introducción manual de material durante el ciclo de moldeo, o mediante el uso de una caja de descarga o mediante un sistema de un solo disparo ("one-shot").
- 40 La adición manual implica retirar el molde del horno, retirar un tubo de ventilación o un tapón que crea una abertura en la pieza y añadir más material usando un hinojo o una varilla. Esta operación debe repetirse para cada capa adicional.
- Una caja de descarga contiene típicamente una capa de un único material y es un recipiente aislado que contiene material hasta que se libera en el momento apropiado durante el ciclo. La señal para la liberación del material es transmitida normalmente como un impulso de presión a través de la línea aérea a través del brazo de la máquina. El aislamiento debe mantenerse frío para prevenir que el material en el interior de la caja se derrita.
- 45

En cualquier procedimiento, hay dos factores críticos:

- la temperatura a la que se añade la capa subsiguiente: es crítica para determinar el espesor de pared del revestimiento anterior formado y lo bien que pueden unirse las dos capas;
- el tiempo transcurrido antes de la adición de la siguiente capa de material: si el molde está en reposo durante demasiado tiempo, el material que ya se ha adherido a la pared puede hundirse.

5 Es posible reducir estos problemas disminuyendo el índice de fusión de la primera capa y/o reduciendo la temperatura de inyección de la siguiente capa, y/o enfriando ligeramente el molde antes de la inyección o la siguiente capa.

El tiempo de ciclo necesario para producir artículos revestidos por rotomoldeado depende de la masa inyectada para cada capa.

10 La presente invención divulga también un procedimiento para preparar artículos revestidos por rotomoldeado que comprende las etapas de:

- a) proporcionar el artículo hueco metálico a ser revestido como un molde;
- b) alimentar la composición de la capa de revestimiento interior al interior del molde;
- c) colocar el molde relleno en un horno precalentado;
- d) girarlo alrededor de dos ejes perpendiculares;

15 e) repetir opcionalmente la operación con las capas adicionales deseadas después de la capa de revestimiento interior b);

f) enfriar el molde;

g) recuperar el artículo de metal revestido.

20 Típicamente, la temperatura del horno es de 280 a 300°C. La temperatura en el interior del molde es preferentemente del orden de 160°C.

El molde se enfría típicamente con aire frío.

La presente invención es particularmente adecuada para la preparación de tubos o recipientes de acero revestidos por rotomoldeado.

REIVINDICACIONES

1. Uso en un procedimiento de revestimiento por rotomoldeado para preparar artículos huecos revestidos internamente, que comprende:
- a) una capa de revestimiento exterior preparada a partir de una aleación que contiene hierro;
- 5 b) una composición de capa de revestimiento interior que comprende una resina basada en polietileno;
- c) capas adicionales opcionales no posicionadas entre las capas a) y b), preparadas a partir de poliamida (PA), etileno y alcohol vinílico (EVOH), polipropileno (PP) o polietileno (PE) y posicionadas en el lado de la capa b) opuesto a la capa a),
- 10 de una composición para la capa de revestimiento b) que consiste entre el 80 y el 98% en peso en base al peso total de dicha capa de revestimiento interior b) de una resina basada en polietileno preparada con un componente catalizador de bistetrahidroindenilo o bisindenilo y del 2 al 20% en peso de una combinación de polietileno funcionalizado e ionómero.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que la aleación que contiene hierro es acero.
3. Uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la capa de revestimiento interior tiene un espesor de 1 a 3 mm.
- 15 4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para revestir el interior de artículos preparados a partir de una aleación que contiene hierro que comprende las etapas de:
- a) proporcionar el artículo hueco a revestir como molde, estando dicho artículo hueco preparado a partir de una aleación que contiene hierro;
 - b) alimentar la composición de la capa de revestimiento interior b) al interior del molde;
- 20 c) colocar el sistema molde/composición en un horno precalentado;
- d) hacer girar el sistema molde/composición alrededor de dos ejes perpendiculares;
 - e) repetir opcionalmente la operación con las capas adicionales deseadas después de la capa de revestimiento interior b);
 - f) enfriar el molde;
- 25 g) recuperar el artículo de metal revestido.