



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 381**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/20** (2006.01)  
**C08K 5/3435** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06016022 .3**  
96 Fecha de presentación : **01.08.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1887034**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de conducto resistente al impacto.**

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: **Gahleitner, Markus;**  
**Liedauer, Siegfried;**  
**Ruemer, Franz;**  
**Jansen, Norbert;**  
**Gard, Reinhold y**  
**Alastalo, Kauno**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 317 381 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).

# ES 2 317 381 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de conducto resistente al impacto.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un conducto que comprende una capa de polipropileno (PP) y un conductor con una resistencia al impacto aumentada.

10 El polipropileno se utiliza en muchos artículos poliméricos debido a sus buenas propiedades mecánicas. Son ejemplos de dichos artículos los conductos preparados por extrusión de fundidos o accesorios preparados por moldeo por inyección.

15 Es bien conocido el hecho de que se puede alcanzar una mejora de la resistencia al impacto en artículos técnicos poliméricos mediante la preparación selectiva de la modificación beta en el polipropileno cristalino isotáctico, que es especialmente significativa para aplicaciones a baja temperatura.

20 Chen y otros (Polymer 43 (2002) 6505-14) describen una mejora de este tipo en la resistencia al impacto. Los homopolímeros de PP de fase beta y los copolímeros de PP de impacto exhibieron una dureza superior en comparación con las versiones alfa. La cristalinidad de las modificaciones alfa y beta se determinó por difracción de rayos X de ángulos grandes (WAXS).

25 Con este propósito, se pueden aplicar agentes nucleantes especiales que favorecen la formación de la fase beta por composición de fundidos de estas sustancias en el material de polipropileno. Las sustancias y concentraciones adecuadas se describen en Fujiyama y otros (Intern. Polym. Proc. 11 (1996) 271-4).

30 Por ejemplo, el documento EP 0 682 066 B2 da a conocer un procedimiento para aumentar el contenido de la modificación beta en polipropileno (PP), que comprende fundir el PP con sales de ácidos dicarboxílicos (I) que actúan como agentes beta nucleantes, y enfriar a continuación la mezcla.

35 El documento WO 03/094832 A2 da a conocer un procedimiento para aumentar la fracción de modificación beta cristalina en composiciones de polipropileno mediante la composición de sustancias nanocristalinas tales como óxidos de hierro.

40 Además, el documento WO 03/102069 A da a conocer una composición de polipropileno con un contenido de cristales beta, como mínimo, de 10%, que comprende un polipropileno cristalino y, como mínimo, un agente beta nucleante, haciéndose referencia a un derivado de ácido 1,3,5-bencentricarboxílico.

45 Además, el documento EP 1 364 986 A1 da a conocer composiciones rellenas de propileno, especialmente para conductos y sistemas de conductos que presentan propiedades aumentadas de impacto y rigidez. Estos homopolímeros de propileno o copolímeros de bloque de propileno son beta nucleados, pero también contienen 1-70% de una sustancia de relleno, tal como talco, carbonato de calcio, esferas de vidrio, mica, etc., presentando a la vez una fase beta cristalina  $K_{\beta}$  mayor o igual a 30%, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

50 En resumen, los documentos indicados describen procedimientos para aumentar el contenido de la modificación beta en composiciones de PP y para generar productos, tales como conductos, a partir de las resinas poliméricas obtenidas de este modo.

55 Sin embargo, aunque en el estado de la técnica se tiene en cuenta el contenido en fase beta de las composiciones de polipropileno y se considera relevante para las piezas finales producidas, incluyendo conductos, los productos finales de conductos pueden no alcanzar en la práctica este nivel de contenido en fase beta. Aunque las composiciones poliméricas utilizadas pueden contener un nivel elevado de contenido beta, los conductos preparados a partir de dichas composiciones mostraron niveles bajos o disminuidos de la modificación beta, y también resistencias al impacto menores. Según parece, el procedimiento de preparación tiene un papel significativo en la consecución o mantenimiento de niveles elevados de fase beta en los conductos producidos.

60 En consecuencia, el objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer conductos que comprenden polipropileno con propiedades mejoradas, particularmente una elevada resistencia al impacto, particularmente para aplicaciones a bajas temperaturas, y un procedimiento para la preparación de dichos conductos.

65 Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer conductos que comprenden polipropileno con una proporción aumentada de contenido en fase beta en los productos finales de conductos, y un procedimiento para la preparación de los mismos.

Sorprendentemente, se descubrió que los objetivos mencionados anteriormente se pueden alcanzar utilizando las condiciones específicas de procesamiento, tal como se describen a continuación para materiales de conducto durante y después de la extrusión de dicho conducto.

## ES 2 317 381 T3

En consecuencia, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar un conducto que comprende, como mínimo, una capa constituida por una composición de polipropileno que comprende una resina base de polipropileno beta nucleada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 a) extrusión de la composición de polipropileno a una temperatura mayor de 200°C,
- b) enfriamiento posterior del producto extruido con un medio refrigerante que presenta una temperatura mayor de 5°C, y
- 10 c) templado posterior del producto extruido con un medio de templado que presenta una temperatura, como mínimo, igual a la temperatura del medio refrigerante de la etapa b).

El término “conducto”, tal como se utiliza en el presente documento, pretende englobar conductos en un sentido amplio, incluyendo piezas complementarias como empalmes, válvulas, cámaras y todas las piezas comúnmente necesarias, por ejemplo, para un sistema de conductos de aguas residuales. Los conductos según la presente invención también incluyen conductos monocapa y multicapas, en los que, por ejemplo, una o varias de las capas son una capa metálica, y conductos que pueden incluir una capa adhesiva. También son posibles otras construcciones de conductos, por ejemplo conductos corrugados, conductos de doble pared con o sin secciones huecas.

20 En el presente documento, el término “copolímero aleatorio” se refiere al hecho de que el comonómero presente en dicho copolímero se distribuye aleatoriamente, es decir, mediante inserción estadística de las unidades de comonómero, dentro de la cadena de copolímero.

25 Para la nucleación beta del polipropileno, habitualmente se utiliza un agente beta nucleante. Preferentemente, para la nucleación beta de la resina base de polipropileno, la composición de polipropileno comprende un agente beta nucleante en una cantidad comprendida entre 20 y 10.000 ppm.

30 En una realización preferente del procedimiento inventivo, la temperatura de extrusión es de 205°C o mayor, más preferentemente de 207°C o mayor, aún más preferentemente de 208°C o mayor, aún más preferentemente de 215°C o mayor, y de la forma más preferente de 225°C o mayor.

35 Habitual y preferentemente, el enfriamiento del conducto extruido en la etapa b) se lleva a cabo haciendo pasar dicho conducto, preferentemente de forma continua, a través de un baño que comprende el medio refrigerante, por ejemplo, un medio refrigerante líquido tal como agua, o un medio refrigerante de pulverización que comprende líquido y gas, tal como agua y aire.

Preferentemente, en la etapa b), el medio refrigerante presenta una temperatura mayor de 10°C, más preferentemente mayor de 20°C.

40 Preferentemente, el medio refrigerante en la etapa b) presenta una temperatura de 100°C o menor, más preferentemente de 50°C o menor, y de la forma más preferente de 30°C o menor.

Según una realización ventajosa, la etapa b) se lleva a cabo en un baño con una longitud de 0,1 a 20 m, preferentemente de 1 a 5 m, haciéndose pasar continuamente el conducto extruido.

45 En una realización preferente, la etapa b) comprende la refrigeración por pulverización del producto extruido.

Preferentemente, el medio refrigerante de la etapa b) es agua o, en el caso de refrigeración por pulverización, una mezcla de agua y aire.

50 Resulta preferente que el tiempo de residencia para la etapa b), es decir, el tiempo durante el cual el conducto extruido se expone al medio refrigerante, esté comprendido entre 2 s y 400 s, más preferentemente entre 10 s y 200 s, aún más preferentemente entre 30 s y 120 s, y de la forma más preferente entre 50 s y 70 s.

55 Además, resulta preferente que la velocidad de enfriamiento en el centro de la pared del conducto durante la etapa de enfriamiento b) sea menor de 10 K/s, más preferentemente menor de 5 K/s, y de la forma más preferente menor de 3°C/s.

60 El límite inferior de la velocidad de enfriamiento no resulta crítico, pero sin embargo, por razones prácticas, la velocidad de enfriamiento en el centro de la pared del conducto durante la etapa de enfriamiento b) es habitualmente de 0,01°C/s o mayor.

Preferentemente, el conducto, después de la etapa de enfriamiento b), presenta una temperatura en el centro de la pared del conducto de 50 a 120°C, más preferentemente de 60 a 100°C.

65 En una realización preferente, se lleva a cabo una etapa de enfriamiento intermedia adicional b2) entre la etapa b) y la etapa c), en la que el conducto se enfría adicionalmente con un medio refrigerante, que puede ser el mismo o distinto del medio refrigerante de la etapa b).

## ES 2 317 381 T3

Preferentemente, la etapa b2) comprende exponer el producto extruido al aire como medio refrigerante, por ejemplo, haciéndolo pasar a través de una abertura de aire.

Además, preferentemente, en la etapa b2) la temperatura del medio refrigerante es igual o mayor a la temperatura del medio refrigerante de la etapa b), más preferentemente mayor que la temperatura del medio refrigerante de la etapa b).

Preferentemente, el medio refrigerante de la etapa b2) tiene una temperatura mayor de 10°C, más preferentemente una temperatura mayor de 20°C, de la forma más preferente una temperatura mayor de 25°C.

Habitualmente, el medio refrigerante de la etapa b2) tiene una temperatura de 150°C o menor, más preferentemente de 110°C o menor, aún más preferentemente de 60°C o menor, y de la forma más preferente de 40°C o menor.

Resulta preferente que el tiempo de residencia para la etapa b2) esté comprendido entre 2 s y 400 s, más preferentemente entre 10 s y 200 s, aún más preferentemente entre 30 s y 120 s, y de la forma más preferente entre 50 s y 70 s.

Según una realización preferente, la etapa b2) se lleva a cabo en una abertura de aire con una longitud comprendida entre 0,1 y 20 m, más preferentemente con una longitud comprendida entre 1 y 5 m.

Preferentemente, en la etapa c), el producto extruido se somete a templado con un medio de templado que presenta una temperatura de 15°C o mayor, más preferentemente de 20°C o mayor, más preferentemente de 25°C o mayor, más preferentemente de 30°C o mayor, aún más preferentemente de 50°C o mayor, aún más preferentemente de 70°C o mayor, y de la forma más preferente de 80°C o mayor.

Habitualmente, el medio de templado presenta una temperatura inferior al punto de fusión del polipropileno utilizado para la preparación del conducto, preferentemente presenta una temperatura de 180°C o menor, más preferentemente presenta una temperatura de 150°C o menor, aún más preferentemente presenta una temperatura de 120°C o menor, y de la forma más preferente presenta una temperatura de 100°C o menor.

Preferentemente, la temperatura en el medio de templado es mayor que la temperatura en el medio refrigerante de la etapa b).

Preferentemente, la temperatura en el medio de templado es mayor que la temperatura en el medio refrigerante de la etapa b2), si está presente.

Además, preferentemente, el medio de templado de la etapa c) es agua.

Preferentemente, la etapa c) comprende el templado del producto extruido haciéndolo pasar, preferentemente de forma continua, a través de un medio de templado, preferentemente haciéndolo pasar a través de un baño de agua.

Resulta preferente que el tiempo de residencia para la etapa c) esté comprendido entre 2 s y 300 s, preferentemente entre 5 s y 200 s, más preferentemente entre 10 s y 100 s, de la forma más preferente entre 20 s y 60 s.

Preferentemente, la etapa c) se lleva a cabo en un baño con una longitud comprendida entre 0,1 y 15 m, más preferentemente entre 1 y 3 m.

Preferentemente, los conductos según la presente invención se extruyen suministrando a una extrusionadora la composición de polipropileno, preferentemente preparada tal como se describe a continuación, por ejemplo en forma de gránulos ("pellets") o de polvo. Sin embargo, también es posible la homogeneización directa de la resina base polimérica junto con otros aditivos y la posterior extrusión de los conductos en una etapa.

Según la presente invención, el procedimiento de extrusión se lleva a cabo preferentemente utilizando una extrusionadora de un solo husillo con una relación longitud a diámetro (L/D) de 20 a 60. Más preferentemente, se trata de una extrusionadora de conductor de un solo husillo convencional. Alternativamente, resulta preferente utilizar extrusionadoras de dos husillos o cascadas de extrusión de extrusionadoras homogeneizantes (de uno o dos husillos). Opcionalmente, se puede utilizar adicionalmente una bomba de fundidos y/o un mezclador estático entre la extrusionadora y el cabezal de boquilla anular. Preferentemente, la boquilla presenta una forma anular con un diámetro que varía de 16 a 2.000 mm, o posiblemente más.

Preferentemente, el material fundido procedente de la extrusionadora se distribuye primeramente a lo largo de una sección transversal anular a través de orificios dispuestos cónicamente y, a continuación, se suministra a la combinación núcleo/boquilla a través de un distribuidor de hélice o tamiz. Si es necesario, se pueden instalar adicionalmente, antes de la salida de la boquilla, anillos de restricción u otros elementos estructurales para garantizar un flujo uniforme de la masa fundida. Tras salir de la boquilla anular, preferentemente, el conducto se extrae a través de un mandril de calibración, acompañado o seguido de los posteriores procedimientos de enfriamiento/templado de la presente invención.

## ES 2 317 381 T3

Para la preparación de conductos multicapa, según la presente invención, resultan preferentes las extrusionadoras adecuadas para la extrusión multicapa. Preferentemente, se trata de extrusionadoras convencionales. Por ejemplo, las capas de poliolefina se pueden preparar con extrusionadoras de un solo husillo con una L/D de 20 a 40, o con extrusionadoras de dos husillos u otros tipos de extrusionadoras adecuadas para la extrusión multicapa, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5 387 386 y FI 83 184.

Opcionalmente, se pueden utilizar adicionalmente, entre la extrusionadora y el cabezal de boquilla anular, una bomba de fundidos y/o un mezclador estático. Son posibles boquillas en forma de anillo con diámetros que varían de aproximadamente 20 a 2.000 mm, e incluso mayores. Tras salir de la boquilla de forma anular, el conducto multicapa de poliolefina se puede extraer mediante una lengüeta de calibración antes de su enfriamiento.

Los métodos conocidos para la extrusión o el moldeo por inyección de conductos multicapa se describen, por ejemplo, en Djordjevic, D., "Coextrusion", Rapra Review Reports, Vol. 6, No. 2, 1992, pp 51-53, o Tecnología de extrusión de plástico ("Plastic Extrusion Technology"), Hanser Publishers 1997, Chapter 3 (F. Hensen).

Preferentemente, la velocidad del eje está comprendida entre 10 y 300 rpm, preferentemente entre 30 y 200 rpm, y de la forma más preferente entre 50 y 100 rpm.

Además, preferentemente, la presión de la boquilla está comprendida entre 10 y 500 bar, más preferentemente entre 80 y 200 bar, y de la forma más preferente entre 110 y 150 bar.

Además, resulta preferente que la velocidad de la línea de extrusión esté comprendida entre 0,1 y 50 m/min, preferentemente entre 0,5 y 10 m/min, aún más preferentemente entre 1 y 5 m/min, y de la forma más preferente entre 2,5 y 3,5 m/min.

Según la invención, resulta preferente que el conducto extruido tenga un diámetro exterior comprendido entre 10 y 1.000 mm, preferentemente entre 16 y 200 mm, más preferentemente entre 32 y 110 mm.

El grosor de pared de conducto preferente está comprendido entre 1 y 50 mm, preferentemente entre 2 y 30 mm, más preferentemente entre 2,5 y 20 mm.

La invención también se refiere a conductos preparados mediante el procedimiento mencionado anteriormente.

La presencia de cristalinidad beta puede ser detectada mediante análisis WAXS (difracción de rayos X de ángulos grandes) (véase Moore, J., Manual de polipropileno ("Polypropylene Handbook"), p. 134-135, Hanser Publishers Munich 1996). Este método obtiene valores distintos para la fracción beta cristalina que las mediciones por DSC (calorimetría diferencial de barrido), por lo que los resultados obtenidos mediante estos métodos no son comparables directamente. Además, la medición DSC puede modificar en sí misma la proporción de la fracción beta, falsificando de este modo el valor real en el producto final. Más específicamente, se conoce el hecho de que, a las velocidades de calentamiento convencionales utilizadas en las mediciones por DSC (por ejemplo, 10 K/min), tienen lugar procedimientos de templado en el espécimen entre 50°C y la temperatura de fusión, lo que provoca un aumento aparente de la fracción cristalina. En consecuencia, las mediciones de cristalinidad beta deben realizarse mediante WAXS en lugar de DSC.

El método WAXS obtiene valores para la cristalinidad total  $X_C$  en % del contenido total amorfo y el contenido cristalino de la composición de polipropileno, y el contenido relativo de fase beta  $K_\beta$  en % de las fracciones cristalinas alfa y beta de la composición de polipropileno (véase sección de métodos).

Además, los valores absolutos ( $\beta_{abs}$ ) del contenido en fase beta en % del contenido total amorfo y cristalino de la composición de polipropileno, para el interior ( $\beta_{abs, int}$ ) y el exterior ( $\beta_{abs, ext}$ ) de la pared del conducto, son el producto de la cristalinidad beta relativa ( $K_\beta$ ) medida cerca de la parte interior y cerca de la parte exterior de la pared del conducto, respectivamente, y la cristalinidad total ( $X_C$ ):

$$\beta_{abs} = K_\beta * X_C$$

Los términos "parte interior" y "parte exterior" de la pared del conducto se refieren a la superficie interior de la pared del conducto y a la superficie exterior de la pared del conducto, respectivamente.

La cristalinidad beta absoluta promedio ( $\beta_{abs}$ ) en % en un conducto es el promedio aritmético entre la cristalinidad beta absoluta dentro ( $\beta_{abs, in}$ ) y fuera ( $\beta_{abs, ext}$ ) de la pared del conducto:

$$\beta_{av} = \frac{\beta_{abs, in} + \beta_{abs, out}}{2}$$

Sin embargo, se puso de manifiesto que la resistencia al impacto de los conductos de polipropileno preparados, medida mediante un ensayo de caída de peso, es directamente proporcional a la cristalinidad beta promedio ( $\beta_{av}$ ), es

## ES 2 317 381 T3

decir, el producto de  $X_C$  y  $K_\beta$ . Esto se puede observar en la figura 1, que muestra un gráfico de los valores de resistencia al impacto frente al contenido en fase beta promedio para cada uno de los ejemplos inventivos y comparativos. Correspondientemente, los conductos conocidos en el estado de la técnica no alcanzan niveles elevados para estos dos parámetros y, en consecuencia, no presentan resistencias al impacto elevadas.

Por otro lado, los conductos preparados según el procedimiento inventivo exhiben un contenido elevado en fase beta, y también una cristalinidad global elevada.

De este modo, la presente invención se ocupa de conductos que comprenden, como mínimo, una capa constituida por una composición polimérica de propileno, en los que la cristalinidad beta promedio de la capa de conducto,  $\beta_{av}$ , es mayor o igual a 20%, determinada según el método WAXS.

Preferentemente, la composición polimérica de propileno comprende un agente beta nucleante en una cantidad comprendida entre 20 y 10.000 ppm.

Preferentemente, la cristalinidad beta promedio de la capa de conducto,  $\beta_{av}$ , es 24% o mayor, más preferentemente 25% o mayor, más preferentemente 27% o mayor, aún más preferentemente 28% o mayor, y de la forma más preferente es 30% o mayor, determinada según el método WAXS.

Resulta adicionalmente preferente un conducto en el que la cristalinidad beta relativa en la parte interior, es decir, en un espécimen o zona de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad desde la parte interior de la capa de conducto,  $K_\beta$ , es 65% o mayor, más preferentemente 75% o mayor, aún más preferentemente 80% o mayor, y de la forma más preferente 85% o mayor, determinada según el método WAXS.

Resulta también preferente que la cristalinidad beta absoluta,  $\beta_{abs.in}$ , en una zona de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad desde la parte interior de la capa de conducto, sea 32% o mayor, más preferentemente 35% o mayor, aún más preferentemente 40% o mayor, aún más preferentemente 44% o mayor, y de la forma más preferente 48% o mayor, determinada según el método WAXS.

En una realización preferente, el producto de la cristalinidad beta absoluta promedio ( $\beta_{av}$ ) y la cristalinidad total ( $X_C$ ) de la capa de conducto (el llamado factor BX) es 900%<sup>2</sup> o mayor, midiéndose  $\beta_{av}$  y  $X_C$  mediante difracción de rayos X de ángulos grandes.

$$BX = \beta_{av} * X_C$$

Más preferentemente, el factor BX es 1.000%<sup>2</sup> o mayor, aún más preferentemente 1.200%<sup>2</sup> o mayor, aún más preferentemente 1.400%<sup>2</sup> o mayor, aún más preferentemente 1.500%<sup>2</sup> o mayor, y de la forma más preferente 1.650%<sup>2</sup> o mayor. El factor BX da una medida de la cristalinidad total y la cristalinidad beta promedio, y es proporcional a la resistencia al impacto.

Además, para los conductos según la presente invención, el impacto por caída de peso del conducto H50, determinado según el método de ensayo estándar EN 1411 en un conducto de 32 mm de diámetro con un grosor de pared de 3 mm a 0°C, H50 es preferentemente de 800 mm o mayor, más preferentemente de 900 mm o mayor, aún más preferentemente 1.000 mm o mayor, y de la forma más preferente 1.100 mm o mayor.

Las resinas base de polipropileno utilizadas en la presente invención cubren los homopolímeros o copolímeros de propileno. Preferentemente, la resina base es un copolímero de propileno y una o más alfa-olefinas. Dicha alfa-olefina se selecciona preferentemente entre etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

En otra realización preferente, la resina base de copolímero de polipropileno utilizada es un copolímero aleatorio. En el caso de copolímeros aleatorios, resulta preferente que se incorporen únicamente cantidades pequeñas de comonomero en las cadenas de propileno; preferentemente menos de 10% en peso de la resina base de copolímero, más preferentemente menos de 5% en peso, de otras alfa-olefinas distintas de propileno están presentes en el polímero. El comonomero es preferentemente, como mínimo, etileno.

Según una realización preferente, el polímero de propileno presenta largas secuencias isotácticas y una distribución heterogénea de dichas secuencias isotácticas dentro de la cadena polimérica.

La velocidad de flujo de la masa fundida MFR<sub>2</sub> de la resina base de polipropileno está comprendida preferentemente entre 0,05 y 10,0 g/10 min, más preferentemente entre 0,1 y 5 g/10 min, y de la forma más preferente entre 0,2 y 2,0 g/10 min. La MFR<sub>2</sub> se mide según el método de ensayo estándar ISO 1133 a 230°C y 2,16 kg.

En una realización preferente, la resina base de polipropileno es una resina base de polímero multimodal, aunque también se puede utilizar una resina base monomodal. Una resina base de polímero se designa "multimodal" cuando comprende, como mínimo, dos fracciones poliméricas que han sido preparadas en distintas condiciones de polimerización, lo que ha conducido a diferentes pesos moleculares (promedio en peso) para las fracciones. El prefijo "multi"

## ES 2 317 381 T3

se refiere al número de fracciones poliméricas diferentes que constituyen la resina base. Así, por ejemplo, una resina base que consiste en dos fracciones se designa “bimodal”.

5 Las resinas base de polímero propileno se polimerizan en presencia de un catalizador de polimerización a partir de propileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros. Si el polímero de propileno consiste únicamente en un componente, el procedimiento es un procedimiento monoetapa.

10 En principio, cualquier método de polimerización, incluyendo polimerización en solución, en suspensión o en masa, o polimerización en fase gaseosa, puede ser utilizado para producir el polímero de propileno. En una realización específica, resultan preferentes técnicas mixtas líquido-gas. En la presente solicitud, el término “en masa” se refiere a una polimerización en un medio de reacción que comprende, como mínimo, 60% en peso de monómero. Son ejemplos de polímeros de propileno obtenidos por polimerización con un sistema catalizador Ziegler-Natta, por ejemplo por polimerización en suspensión, en masa o en fase gaseosa, los polímeros de propileno descritos en los documentos EP-A 0 790 262, WO 99/24 478 y WO 99/16 797.

15 El procedimiento preferente para preparar un polipropileno multimodal es un procedimiento multietapa, en el que todos los componentes, o parte de los mismos, se mezclan *in situ* durante el procedimiento de polimerización. Sin embargo, la resina base de polipropileno también puede ser una mezcla mecánica, en la que dos o más componentes de polímero de propileno preparados separadamente y aditivos opcionales se mezclan mecánicamente de un modo conocido en la técnica.

20 Un procedimiento multietapa preferente tal como se describe anteriormente es un procedimiento en fase gaseosa de bucle (tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca, conocido como tecnología Borstar®), tal como se describe, entre otros, en los documentos EP 0 887 379 y WO 92/12182, respectivamente. Dichos documentos se incluyen en el presente documento como referencia. En el caso de copolímeros aleatorios, el comonómero se puede introducir en cualquiera de las etapas en el procedimiento multietapa preferente anterior.

30 Además, preferentemente, la resina base de polímero de propileno se puede obtener mediante un sistema catalizador metaloceno o un catalizador Ziegler-Natta, más preferentemente mediante un catalizador Ziegler-Natta de alto rendimiento de cuarta o quinta generación, que comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y, como mínimo, un dador de electrones (dador de electrones interno y/o uno externo, preferentemente, como mínimo, dador externo). Preferentemente, el componente catalizador es un catalizador basado en Ti-Mg, y típicamente el cocatalizador es un compuesto basado en Al-alquilo. En los documentos US 5 234 879, WO 92/19653, WO 92/19658 y WO 99/33843, se indican ejemplos de catalizadores que se pueden utilizar. Los dadores externos preferentes son dadores conocidos basados en silano, preferentemente dicitlopentil dimetoxisilano o ciclohexil metil dimetoxisilano.

40 Preferentemente, la composición se prepara en un procedimiento que comprende una etapa de composición, en la que la composición de la resina base, es decir, la mezcla, que típicamente se obtiene como una resina base en polvo desde el reactor, se extruye en una extrusionadora y a continuación se granula a efectos de obtener gránulos de polímero de un modo conocido en la técnica.

45 La extrusionadora, por ejemplo, puede ser cualquier unidad de composición o de extrusión convencionalmente utilizada, siendo preferentemente una extrusionadora de doble husillo de corotación o contrarotación, o un mezclador interno tal como un mezclador tipo Banburry. Preferentemente, la unidad extrusionadora es una extrusionadora de un solo husillo, tal como un co-amasador Buss, es decir, un mezclador de un solo husillo con una extrusionadora de un solo husillo de descarga hacia abajo que incluye una unidad de granulación. También se pueden utilizar mezcladores estáticos, tales como Kenics, Koch, etc.

50 Preferentemente, los agentes nucleantes se mezclan fundidos con la resina base de polipropileno en cualquier etapa del procedimiento conocido en la técnica, preferentemente durante la composición o extrusión de la composición de polipropileno, a efectos de obtener las composiciones de polipropileno para la presente invención, de forma alternativa directamente durante la extrusión del conducto, en cuyo caso es necesario utilizar una configuración de extrusión altamente mezcladora, tal como una extrusionadora de doble husillo o un mezclador estático, a efectos de garantizar una dispersión adecuada y homogénea.

60 Los agentes beta nucleantes utilizados en las composiciones de PP pueden ser cualquier agente nucleante adecuado para inducir la cristalización de homopolímeros y copolímeros de polipropileno en la modificación hexagonal o pseudo-hexagonal. También se pueden utilizar mezclas de dichos agentes nucleantes. Dichos agentes nucleantes se dan a conocer en el documento EP 1 364 986, y se incorporan en el presente documento como referencia. Son agentes beta nucleantes preferentes cualquiera de los siguientes, o mezclas de los mismos: N,N'-dicitlohexil-2,6-naftalen dicarboxamida, los agentes beta nucleantes de EP 177961 y los de EP 682066.

65 Son agentes beta nucleantes particularmente preferentes cualquiera de los siguientes o mezclas de un cristal mixto de 5,12-dihidro-quino(2,3 b)acridin-7,14-diona con quino(2,3 b)acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona, N,N'-dicitlohexil-2,6-naftalen dicarboxamida y sales de ácidos dicarboxílicos, como mínimo, con 7 átomos de carbono con metales del grupo IIa de la tabla periódica.

Además, la composición de polipropileno también puede comprender aditivos, tal como resulta evidente para la persona experta en la materia, que se pueden utilizar preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso. Los aditivos se pueden añadir a la composición en la cantidad deseada en cualquier etapa conocida en la técnica, preferentemente antes o durante la etapa de composición o extrusión de la composición polimérica, antes de la granulación.

5 Alternativamente, los aditivos se pueden mezclar en la composición inmediatamente antes de la extrusión de los conductos.

Son aditivos adecuados, preferentemente, estabilizantes y/o adhesivos de agentes de procesamiento y/o antioxidantes y/o sustancias de relleno y/o agentes antiestáticos y/o pigmentos y/o agentes de refuerzo, por ejemplo fibras de vidrio, fibras de aramida, en cada caso en base a la composición de propileno utilizada.

Preferentemente, los estabilizantes contenidos en las composiciones poliméricas de propileno son mezclas de antioxidantes fenólicos, 3-arilbenzofuranonas, estabilizantes de procesamiento basados en fosfatos, estabilizantes de alta temperatura basados en disulfuros y tioéteres y/o aminas impedidas estéricamente (HALS).

La composición también puede comprender hasta 6% en peso de negro de carbono en la composición polimérica total, u otro estabilizante de UV para una mejor resistencia a la radiación UV, y puede ser del color natural o colorearse durante o antes del procesamiento. Para la presente invención, la coloración de la composición de propileno es mayormente irrelevante; sin embargo, algunos pigmentos, por ejemplo pigmentos que son agentes alfa nucleantes altamente activos, no pueden ser utilizados.

Las sustancias de relleno pueden estar presentes en las composiciones de polipropileno en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferentemente de 5 a 20% en peso de la composición polimérica total. Son sustancias de relleno adecuadas mica, carbonato de calcio, esferas de vidrio, wollastonita, harina de madera, óxido de zinc, sulfato de bario, arcilla y similares. Las sustancias de relleno preferentes son mica y/o carbonato de calcio.

Si se utiliza la mica como sustancia de relleno, dicha mica presenta un tamaño de partícula promedio en peso de aproximadamente  $\leq 12 \mu\text{m}$ , preferentemente  $\leq 9 \mu\text{m}$ , y de la forma más preferente  $\leq 7 \mu\text{m}$ , y una densidad de 2,5 a 2,9 g/cm<sup>3</sup>. La cantidad de mica en la composición es de 1 a 50% en peso, más preferentemente de 4 a 30% en peso, y de la forma más preferente de 7 a 25% en peso de la composición polimérica total.

El carbonato de calcio adecuado presenta un tamaño de partícula promedio en peso de  $\leq 8 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $\leq 5 \mu\text{m}$ , y de la forma más preferente de  $\leq 3 \mu\text{m}$ . La cantidad de carbonato de calcio en la composición es de 1 a 70% en peso, preferentemente de 10 a 70% en peso, y de la forma más preferente de 15 a 60% en peso de la composición polimérica total.

El tamaño promedio de partícula se debe limitar a valores relativamente bajos, ya que con partículas demasiado grandes se pierden las buenas propiedades mecánicas de las composiciones, dado que las partículas grandes tienden a provocar grietas. Además, disminuyen las propiedades de impacto además de las propiedades a largo plazo.

La figura 1 muestra la proporcionalidad directa entre la resistencia al impacto y la cristalinidad beta promedio para los ejemplos de conductos.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

## Ejemplos

### 1. Definiciones y métodos de medición

Los términos y métodos de determinación para las propiedades medidas utilizadas para definir la presente invención se aplican de forma general tanto a la sección de descripción anterior como a los ejemplos y reivindicaciones que siguen, a menos que se indique lo contrario:

a) Análisis WAXS y cristalinidad beta: la cristalinidad total y el contenido en fase beta del PP se determinó a partir de barridos WAXS (difracción de rayos X de ángulos grandes) de especímenes de placa de 200  $\mu\text{m}$  de grosor preparados mecánicamente a partir de los conductos obtenidos (véase Moore, J., Polypropylene Handbook, p. 134-135, Hanser Publishers Munich 1996). Los patrones WAXS se registraron con un goniómetro Philips X'Pert Pro utilizando radiación Cu K $\alpha$  con voltaje de aceleración de 40 kV y se registraron en un intervalo 2 $\Theta$  de 10 a 30° con pasos de 0,02°. Las mediciones se realizaron como reflejo con una ranura de divergencia de 0,5° y un monocromador de grafito. Antes del cálculo de las áreas de los picos, el halo amorfo determinado en una muestra de polipropileno completamente atáctico se restó al patrón de difracción total.

La cristalinidad beta relativa del PP polimorfo se puede calcular a través del valor de K $_{\beta}$ , valor de Turner Jones y otros (véase Turner Jones y otros, Makromol. Chem. 1964, 75, 134-54). En el presente documento, K $_{\beta}$  se define según:

$$K_{\beta} = \frac{I_{(300)\beta}}{I_{(300)\beta} + I_{(110)\alpha} + I_{(040)\alpha} + I_{(130)\alpha}}$$

## ES 2 317 381 T3

El parámetro  $I_{(hkl)}$  representa la intensidad de difracción del plano de retícula (hkl) de los cristales de forma alfa y beta. Así, el pico de intensidad  $I_{(300)\beta}$  representa el plano 300 de los cristales beta, mientras que los factores  $I_{(110)\alpha}$ ,  $I_{(040)\alpha}$  e  $I_{(130)\alpha}$  representan los planos 110, 040 y 130 de los cristales alfa, respectivamente. Correspondientemente,  $K = 1$  para la modificación  $\beta$  completa y  $K = 0$  para la modificación  $\alpha$  completa.

La cristalinidad global  $X_C$  se determina mediante:

$$X_C = \frac{A_C}{A_C + A_A}$$

En el presente documento,  $A_C$  y  $A_A$  son las áreas situadas debajo de los picos cristalinos ( $A_C$ ) y los halos amorfos ( $A_A$ ), respectivamente.

La cristalinidad beta absoluta viene dada por:  $\beta_{abs} = K_\beta * X_C$ .

La cristalinidad beta para los conductos se midió cerca de la parte interior y la parte exterior de la pared del conducto en zonas de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad a efectos de obtener  $\beta_{abs, int}$  y  $\beta_{abs, ext}$ , respectivamente.

La cristalinidad beta absoluta promedio de los conductos,  $\beta_{av}$ , es el promedio aritmético entre  $\beta_{abs, int}$  y  $\beta_{abs, ext}$ :

$$\beta_{av} = \frac{\beta_{abs, in} + \beta_{abs, out}}{2}$$

b) Velocidad de flujo de masa fundida  $MFR_2$ : medida para la composición de PP según ISO 1133 (230°C, 2,16 kg de carga). La velocidad de flujo de masa fundida es la cantidad de polímero en gramos, que el aparato de ensayo estandarizado con respecto a ISO 1133 extruye en 10 minutos o a una temperatura de 230°C bajo un peso de 2,16 kg.

c) Ensayo de caída de peso de conducto: este ensayo se utilizó para determinar la resistencia al impacto de los conductos preparados. La caída de peso se determina según EN 1411 en conductos de 32 mm de diámetro con un grosor de pared de 3 mm a 0°C. El valor H50 se calcula en milímetros.

### 2. Preparación y análisis de conductos

Las materias primas utilizadas para la preparación de los conductos son comercialmente disponibles o se pueden preparar según métodos conocidos, o análogamente a los mismos, descritos en la bibliografía, a menos que se especifique lo contrario.

Los ejemplos de conductos y ejemplos comparativos se prepararon utilizando la composición polimérica Beta-PPR™ RA7050, que es un copolímero aleatorio de polipropileno beta nucleado comercialmente disponible con etileno de Borealis A/S. Beta-PPR™ RA7050 tiene una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> y una velocidad de flujo de masa fundida  $MFR_2$  de 0,3 g/10 min.

Se suministraron “pellets” de Beta-PPR™ RA7050 a una extrusora de un solo husillo a efectos de preparar conductos de 32 mm \* 3 mm de diámetro y grosor, respectivamente.

Los parámetros específicos de extrusión aplicados en los ejemplos 1 a 5, así como en el ejemplo comparativo 1, se indican en la tabla 1.

Tras la extrusión, los conductos que salen de la boquilla anular se extrajeron a través de un mandril de calibración, se introdujeron en una cámara de refrigeración y se hicieron pasar a través de dicha cámara. Aquí, los conductos se sometieron a las etapas posteriores de enfriamiento y templado, tal como se indica la tabla 1.

En la etapa de enfriamiento b) de todos los ejemplos/ejemplo comparativo 1, la eficiencia del enfriamiento por pulverización fue tal que se obtuvo una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 2 K/s en el centro de la pared del conducto.

Tras las etapas de enfriamiento y templado indicadas en la tabla 1, los conductos se sometieron a análisis por WAXS y al ensayo de caída de peso de conductos. Los resultados de estos ensayos se recogen en la tabla 2.

# ES 2 317 381 T3

## 3. Resultados

En primer lugar, en contraste con los ejemplos que ilustran la presente invención, la temperatura de extrusión en el ejemplo comparativo 1 fue únicamente de 193°C en comparación con las temperaturas de 206°C y superiores en los ejemplos según la presente invención. Por lo demás, las condiciones de procesamiento tras la extrusión fueron idénticas a las del ejemplo 1. A partir de los resultados indicados en la tabla 2 se puede observar que la resistencia al impacto del conducto del ejemplo 1 mejoró en gran medida, tal como indica el valor H50 de 967 mm en comparación con el valor de únicamente 150 mm para el conducto del ejemplo comparativo 1.

Además, el conducto del ejemplo 1 también mostró una cristalinidad beta promedio mayor, de 25,1% (en comparación con 9,2% para el conducto del ejemplo comparativo 1), y también un factor BX muy mejorado (1.254,5%<sup>2</sup> en comparación con únicamente 450,8%<sup>2</sup>).

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Comp. Ej. 1
Velocidad de husillo [rpm]	60	60	60	56	56	60
Presión de boquilla [bar]	130	117	128	123	123	148
Temp. fusión [°C]	206	229	208	208	208	193
Velocidad lineal [m/min]	3,19	3,2	3,2	3,1	3,1	3,2
Etapa de enfriamiento b)	25°C	25°C	25°C	23°C	23°C	25°C
	enfriamiento por pulverización 3 m	Enfriamiento por pulverización 3 m	enfriamiento por pulverización 3 m	enfriamiento por pulverización 3 m	enfriamiento por pulverización 3 m	enfriamiento por pulverización 3 m
	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s
Etapa de enfriamiento b2)	25°C	25°C	25°C	30°C	30°C	25°C
	Aire ambiente 3 m	Aire ambiente 3 m	Aire ambiente 3 m	Aire ambiente 3 m	Aire ambiente 3 m	aire ambiente 3 m
	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s	tiempo de residencia 57 s
Etapa de templado c)	25°C	25°C	85°C	70°C	83°C	25°C
	Baño de agua 2m	baño de agua 2 m	baño de agua 2 m	baño de agua 2 m	baño de agua 2 m	baño de agua 2 m
	tiempo de residencia 38 s	tiempo de residencia 38 s	tiempo de residencia 38 s	tiempo de residencia 38 s	tiempo de residencia 38 s	tiempo de residencia 38 s

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 317 381 T3

## TABLA 2

		Análisis WAXS		Cristalinidad beta absoluta	Cristalinidad beta promedio		Resistencia al impacto
		K <sub>p</sub>	X <sub>c</sub>	Beta	Beta <sub>av</sub>	Factor BX	H50
		%	%	%	%	% <sup>2</sup>	mm
Ej. 1	interior	81	50	40,5	25,1	1254,5	967
	exterior	22	44	9,68			
Ej. 2	interior	90	55	49,5	30,3	1665,7	1200
	exterior	27	41	11,07			
Ej. 3	interior	85	57	48,45	28,6	1631,6	1350
	exterior	22	40	8,8			
Ej. 4	interior	88	55	48,4	27,7	1524,3	936
	exterior	19	37	7,03			
Ej. 5	interior	89	55	48,95	27,6	1515,3	1107
	exterior	15	41	6,15			
Ej. C. 1	interior	20	49	9,8	9,2	450,8	150
	exterior	20	43	8,6			

# ES 2 317 381 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar un conducto que comprende, como mínimo, una capa constituida por una composición de polipropileno que comprende una resina base de propileno beta nucleada, en el que dicho procedimiento comprende las etapas de:
- a) extrusión de la composición de polipropileno a una temperatura mayor de 200°C,
  - 10 b) enfriamiento posterior del producto extruido con un medio refrigerante que presenta una temperatura mayor de 5°C, y
  - c) templado posterior del producto extruido con un medio de templado que presenta una temperatura, como mínimo, igual a la temperatura del medio refrigerante de la etapa b).
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la composición de polipropileno comprende un agente beta nucleante en una cantidad comprendida entre 20 y 10.000 ppm.
- 20 3. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la etapa b) comprende el enfriamiento por pulverización del producto extruido.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa b), el tiempo de residencia está comprendido entre 2 s y 400 s.
- 25 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se lleva a cabo una etapa de enfriamiento b2) intermedia adicional entre las etapas b) y c).
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la etapa b2) comprende exponer el producto extruido al aire.
- 30 7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el aire tiene una temperatura, como mínimo, igual a la temperatura del medio refrigerante de la etapa b).
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que, en la etapa b2), el tiempo de residencia está comprendido entre 2 s y 400 s.
- 35 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa c), el producto extruido es templado con un medio de templado que presenta una temperatura de 25°C o mayor.
- 40 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) comprende el templado del producto extruido en un baño de agua.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa c), el tiempo de residencia está comprendido entre 2 s y 300 s.
- 45 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad de enfriamiento en el centro de la pared del conducto durante la etapa de enfriamiento b) es menor de 10 K/s.
13. Conducto que comprende, como mínimo, una capa constituida por una composición de polímero de propileno, en el que la cristalinidad beta absoluta promedio de la capa de conducto,  $\beta_{av}$ , es mayor o igual a 20%.
- 50 14. Conducto, según la reivindicación 13, en el que la composición de polímero de propileno comprende un agente beta nucleante en una cantidad de 20 a 10.000 ppm.
- 55 15. Conducto, según las reivindicaciones 13 ó 14, en el que la cristalinidad beta relativa,  $K_{\beta}$ , medida en una zona de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad desde la parte interior de la capa de conducto, según el método WAXS, es 65% o mayor.
16. Conducto, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la cristalinidad beta absoluta, medida en una zona de 200  $\mu\text{m}$  de profundidad desde la parte interior de la capa de conducto,  $\beta_{abs}$ , según el método WAXS, es 32% o mayor.
- 60 17. Conducto, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, en el que el factor BX de la capa del conducto, que es el producto de la cristalinidad beta promedio ( $\beta_{av}$ ) y la cristalinidad total ( $X_c$ ), es 900%<sup>2</sup> o mayor.
- 65 18. Conducto, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, en el que dicho conducto presenta un valor de impacto de caída de peso H50, determinado según EN 1411, en un conducto con un diámetro de 32 mm y un grosor de pared de 3 mm a 0°C, de 800 mm o mayor.

Fig. 1:

