



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 222**

51 Int. Cl.:
B29C 41/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04737924 .3**
86 Fecha de presentación : **06.07.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1633546**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Procedimiento de rotomoldeo con tiempos de ciclo reducidos.**

30 Prioridad: **24.07.2003 CA 2435986**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **Nova Chemicals (International) S.A.**
avenue de la Gare 12
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es: **Weber, Mark;**
Hocking, Philippa;
Brown, Stephen, John y
Dobbin, Christopher, John, Brooke

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 275 222 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de rotomoldeo con tiempos de ciclo reducidos.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso de rotomoldeo que utiliza una combinación de copolímeros de etileno termoplásticos que tienen una distribución de peso molecular global inferior a 3. El proceso ofrece tiempos de ciclo reducidos y/o costes de energía reducidos.

10 **Antecedentes de la invención**

El moldeo rotacional, conocido también como rotomoldeo, es un proceso bien conocido que se utiliza ampliamente para producir piezas de plástico huecos tales como contenedores de gasolina, cubos de basura, recipientes de almacenamiento agrícola, depósitos sépticos y artículos deportivos tales como los kayaks. El proceso se realiza mediante la carga de una carga de resina plástica finamente dividida dentro del molde "armazón", después se rota el molde (por lo general, en dos ejes) mientras se calienta a una temperatura por encima del punto de fusión de la resina plástica. El plástico fundido fluye a través de la cavidad del molde bajo las fuerzas ocasionadas por la rotación del aparato. La rotación continúa el tiempo suficiente para permitir que el plástico fundido cubra la superficie del molde. El molde se enfría entonces para permitir que el plástico se solidifique en un sólido. La etapa final del ciclo de moldeo es la extracción de la pieza de la máquina de rotomoldeo.

El tiempo requerido para completar el ciclo de moldeo es función de una gran parte de las propiedades del plástico que se está moldeando. Por ejemplo, aquellos expertos en la técnica reconocen que la resina de plástico que se carga en el molde está preferiblemente finamente dividida (es decir, molida en polvo) y para facilitar la "libre circulación" de la resina tiene una elevada volumen de densidad y una distribución de tamaño de partícula estrecha.

Se entenderá también que las propiedades físicas de la pieza rotomoldeada están influenciadas por la utilización de un tiempo de ciclo de moldeo adecuado con piezas "poco curadas" que tienen propiedades de resistencia escasas y con piezas "demasiado curadas" que sufren de apariencia pobre (un color "quemado") y/o un deterioro de las propiedades resistentes. Es deseable tener un ciclo de moldeo corto (para mejorar la productividad de la costosa maquinaria de rotomoldeo) y una amplia "ventana de procesamiento" (es decir, la composición de rotomoldeo proporciona idealmente piezas "curadas adecuadamente" en un corto periodo de tiempo pero que no se vuelven "demasiado curadas" durante un prolongado periodo de tiempo).

Además, las propiedades de la pieza rotomoldeada están afectadas por la estructura molecular del polímero utilizado para preparar la pieza. Entre las propiedades físicas de importancia se incluyen la rigidez (como se indica por el módulo de la pieza), la resistencia a fisuras de tensión ambiental (o "ESCR"), la resistencia al impacto y la resistencia a la deformación.

El copolímero de polietileno termoplástico es una resina plástica utilizada habitualmente para la fabricación de piezas rotomoldeadas. Normalmente se utiliza resina de copolímero de polietileno convencional (que por lo general se prepara mediante la copolimerización de etileno con α -olefina C_{4-10} en presencia de un catalizador de cromo o un catalizador Ziegler Natta). El comonomero de α -olefina produce "radicales de cadena corta" (SCB) en el copolímero. Estos SCB reducen la cristalinidad del copolímero (en comparación con un homopolímero de etileno lineal) y los copolímeros normalmente mejoran la resistencia al impacto en comparación con los homopolímeros: Estos polietilenos convencionales se pueden referenciar como "heterogéneos" en el sentido de que el polietileno es en realidad una mezcla de diferentes cadenas de polietileno que tienen significativamente diferentes pesos moleculares y diferentes distribuciones de comonomero. Más notablemente, una resina de copolímero de polietileno heterogéneo convencional contiene por lo general tres fracciones:

- i) una fracción de peso molecular bajo que tiene un elevado contenido de comonomero (o un elevado nivel de SCB) - esta fracción se refiere a menudo como la "cera" o como los "extraíbles";
- 55 ii) una fracción de peso molecular muy elevado que tiene o no un pequeño contenido de comonomero - esta fracción se refiere a menudo como el "homopolímero"; y
- iii) una fracción de peso molecular intermedio y contenido de SCB.

Estos polietilenos convencionales son muy adecuados para el rotomoldeo. Por ejemplo, aunque sin estar unido a ninguna teoría, se ha postulado que la fracción de "homopolímero" de peso molecular elevado puede aumentar la rigidez o el módulo de las piezas rotomoldeadas. Sin embargo, tal y como se puede esperar, las propiedades físicas de una pieza acabada (que ha sido moldeada en un tiempo de ciclo adecuado) son en gran parte "fijadas" por la estructura molecular del polietileno, copolímero utilizado para preparar la pieza. Esto, a su vez, ocasiona a menudo piezas terminadas con un equilibrio de propiedades subóptimas. Personas expertas en la técnica del moldeo rotacional han tratado este problema mediante la preparación de combinaciones de copolímeros de etileno para producir piezas que tengan un equilibrio más deseable de propiedades. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos (USP) 5.082.902 (Gurevitch *et al.*) da a conocer una composición de rotomoldeo preparada a partir del 50 al 95% de un copolímero de

ES 2 275 222 T3

etileno de densidad más elevada con el 5 al 50% de un copolímero de etileno de densidad más baja. Los copolímeros descritos por Gurevitch *et al.* son resinas convencionales (heterogéneas), y los componentes de las combinaciones tienen densidades significativamente diferentes.

5 Se indica que las piezas rotomoldeadas descritas en la patente de Gurevitch *et al.* tienen mejores propiedades al impacto, mejor resistencia a la deformación y mejor ESCR en comparación con piezas preparadas a partir de resina simple.

10 Igualmente, la USP 5.530.035 (Needham) enseña una composición de rotomoldeo fabricada a partir de una combinación de polímeros de etileno que tienen importantes densidades diferentes.

Más recientemente, los copolímeros homogéneos de etileno se han dispuesto comercialmente. Estos polímeros homogéneos tienen una distribución de pesos moleculares uniforme (o estrecha) y uniforme distribución de comonomeros uniforme. Esto, a su vez, hace que los copolímeros homogéneos tengan un punto de fusión bien definido (en comparación con los polímeros heterogéneos que tienen un “intervalo” de punto de fusión, o incluso múltiples puntos de fluidez).

15 Se podría esperar que fuera ventajoso el punto de fusión definido para un proceso de rotomoldeo. Sin embargo, en la práctica, se ha encontrado que las piezas preparadas a partir de resina homogénea simple son más propensas a la deformación y, por lo general, tienen un módulo o rigidez bajo. Se han propuesto combinaciones de copolímeros heterogéneos de etileno con polímeros homogéneos de etileno como un medio para resolver estos problemas y se cree que se están utilizando comercialmente algunas de dichas combinaciones. La USP 5.858.491 (Gussens *et al.*) enseña la preparación de un artículo moldeado hueco a partir de una combinación de polímeros que comprende el copolímero homogéneo de etileno, que tiene una baja densidad, y un polímero heterogéneo de etileno, que tiene una densidad muy elevada.

20 Stehling *et al.* enseñan que combinaciones de copolímeros homogéneos de etileno que tienen pesos moleculares sustancialmente diferentes (de tal forma que la distribución de pesos moleculares de la combinación es mayor de 3) proporcionan películas con una buena resistencia a la rotura. Stehling *et al.* no enseñan que las combinaciones que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha son adecuadas para el rotomoldeo.

30 La WO 03/033587 da a conocer a uno de los dos copolímeros lineales de etileno, teniendo cada uno de ellos una distribución de pesos moleculares Mw/Mn menor que 3, que se combinan para tener una densidad de 0,930 a 0,955 g/cm³. Dicha combinación es adecuada para el rotomoldeo.

35 Se ha descubierto que se obtiene una gran mejora en las propiedades físicas de las piezas acabadas de rotomoldeo que se obtienen a través de la utilización componentes combinados que tienen pequeñas diferencias en la distribución de comonomero y/o de peso molecular, y donde un segundo componente combinado tiene un peso molecular superior y una densidad inferior que un primer componente combinado.

40 Descripción de la invención

En esta invención, se proporciona un proceso de rotomoldeo que comprende (i) preparar una combinación de polímeros que comprende un conjunto de componentes combinados de copolímeros de etileno lineales termoplásticos en el que cada componente combinado tiene una distribución de comonomeros homogéneos y una distribución de peso molecular, Mw/Mn, menor que 3, en el que dicha combinación de polímeros tiene una distribución global de peso molecular, Mw/Mn, menor o igual a aproximadamente 3 y una densidad de 0,930 hasta 0,950 g/cm³; y en el que dicha combinación comprende (d) un primer componente combinado que tiene una densidad de 0,935 hasta 0,950 g/cm³; y (b) al menos un segundo componente combinado que tiene un peso molecular más elevado y una densidad inferior que el mencionado primer componente combinado; y (ii) someter dicha combinación de polímeros al moldeo rotacional.

55 El proceso proporciona las ventajas de unos tiempos de ciclo rápidos y/o una utilización energética reducida. Por otra parte, las piezas rotomoldeadas preparadas de acuerdo con esta invención tienen una excelente resistencia al impacto y son resistentes a la deformación.

60 Las piezas rotomoldeadas preparadas con tales combinaciones han mejorado la ESCR así como la resistencia a la deformación. En otra realización preferida se incluye una pequeña cantidad (menos del 10% en peso) de un componente combinado de elevada densidad y de elevado peso molecular.

Mejor óptimo de llevar a cabo la invención

65 La tecnología del moldeo rotacional es bien conocida y se encuentra descrita en la literatura. Se puede hacer referencia a la Patente de Estados Unidos (USP) 5.530.055 (Needham, cuya descripción se encuentra incorporada aquí por referencia) para más detalles con respecto a la operación de un proceso de rotomoldeo.

La composición de rotomoldeo de esta invención se prepara a partir de una combinación de copolímeros de etileno (o “interpolímeros”) - sin embargo, la composición global debe tener una distribución de pesos moleculares estrecha y,

ES 2 275 222 T3

por lo tanto, la composición “parece” más un polímero homogéneo que los interpolímeros heterogéneos que se utilizan habitualmente para aplicaciones de rotomoldeo. Las descripciones de los polímeros heterogéneos y homogéneos se exponen brevemente más abajo.

5 En general, el término copolímero de etileno (o “interpolímero”), tal y como se utiliza en la presente, quiere referirse a un copolímero de etileno con al menos un monómero de α -olefina que contiene de 3 a 10 átomos de carbono. De este modo, están excluidos los homopolímeros de etileno pero están incluidos los terpolímeros. Las propiedades físicas de tales copolímeros de etileno están influenciadas por su peso molecular, su distribución de pesos moleculares, su contenido de comonómero y su distribución de comonómero. Es bien conocido que la utilización de
10 tales comonómeros produce copolímeros que por lo general tienen una densidad y cristalinidad menor a medida que se incrementa la cantidad de comonómero incorporado.

Los copolímeros convencionales (heterogéneos) de etileno que se preparan con un catalizador Ziegler-Natta convencional tienen por lo general una distribución de pesos moleculares comparativamente ancha (tal y como se define
15 mediante la división del peso molecular promedio en peso, M_w , entre el peso molecular promedio en número, M_n - es decir, una distribución de peso molecular que es igual a M_w/M_n) y una distribución de comonómeros amplia. Estas resinas contienen normalmente por lo menos tres fracciones distintas de polímeros, concretamente una pequeña cantidad (por lo general menos del 5% en peso) de un peso molecular bajo, un material de elevado contenido de comonómero (conocido también como “cera”); una importante fracción (del 15 al 25% en peso) de material que tiene
20 un peso molecular muy alto y un bajo contenido de comonómero (conocido también como “homopolímero”); siendo el resto del copolímero de una densidad y de un peso molecular intermedios.

Esta falta de uniformidad con respecto al peso molecular y a la distribución de comonómeros tiene diversas desventajas como, por ejemplo, la fracción de “cera” que puede limitar la utilización de estos interpolímeros en aplicaciones
25 que entran en contacto con la alimentación y la fracción de “homopolímero” que se asocia a menudo con la escasa resistencia al impacto de artículos fabricados con estos interpolímeros.

En comparación, las composiciones de rotomoldeo utilizadas en esta invención se preparan a partir de componentes combinados que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha. Además, la composición global de rotomoldeo
30 de esta invención debe tener también una distribución de pesos moleculares M_w/M_n de 2,0 a 3,0 (preferiblemente de 2,2 a 2,8). De este modo, las composiciones preferidas de rotomoldeo utilizadas en esta invención se caracterizan en que tienen menos del 2,0% en peso de peso molecular bajo, una cera con contenido elevado de comonómero (es decir, para más claridad, menos del 2,0% en peso de extraíbles de hexano tal y como se determina mediante el método de ensayo establecido por la Administración para la Alimentación y el Medicamento de los Estados Unidos y publicado
35 como CFR 177.1520 (c)) y menos del 10% en peso de homopolímero de peso molecular elevado (es decir, para más claridad, menos del 10% en peso de la composición de rotomoldeo contiene menos de 1 radical de cadena corta por cada 1.000 átomos de carbono tal y como se determina mediante el Fraccionamiento por Incremento de la Temperatura de Elución o TREF).

40 De este modo, en resumen, la composición de rotomoldeo utilizada en esta invención debe contener un conjunto de componentes combinados pero la composición global tiene todavía una distribución de pesos moleculares estrecha.

Las composiciones preferidas de rotomoldeo para utilizar en esta invención se caracterizan adicionalmente por las características de densidad e índice de fluidez. Específicamente, el intervalo preferido de densidades va de 0,930 a
45 0,950 gramos por centímetro cúbico y el índice preferido de fluidez (“ I_2 ”, tal y como se determina mediante la ASTM D 1238, utilizando unos 2,16 kilogramos de carga a una temperatura de 190°C) va de 1 a 7 gramos por cada 10 minutos. El índice de fluidez se podría considerar como un indicador del peso molecular, aunque existe una relación inversa entre los dos. Es decir, a medida que el peso molecular del polímero aumenta, el índice de fluidez (I_2) disminuye.

50 Las composiciones utilizadas en esta invención contienen por lo menos dos componentes combinados de copolímero de etileno. Cada uno de estos componentes se puede preparar mediante la copolimerización de etileno con una α -olefina C_{4a20} en presencia de un sistema de catalizador que produce polímeros homogéneos (es decir, como anteriormente, polímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha y una distribución de compuestos estrecha). Entre los sistemas de catalizadores de ejemplo incluyen el sistema de catalizador de vanadio descrito en la USP
55 3.645.992 (Elston), los catalizadores de “metaloceno” (tal y como se describe, por ejemplo, en la USP 5.324.800), los catalizadores de “geometría restringida” (tal y como se describe, por ejemplo, en la USP 5.064.802, Stevas *et al.*) y los sistemas de catalizador de la fosfinimina descritos en la USP 6.372.864 (Brown *et al.*).

Tal y como se indicó anteriormente, es deseable reducir el tiempo del ciclo de rotomoldeo para mejorar la productividad de la costosa maquinaria. Es deseable además producir piezas que tengan una excelente resistencia a fisuras por
60 tensión ambiental; una ductibilidad elevada y una buena rigidez. Esto se puede ilustrar considerando un depósito moldeado para líquidos - el depósito necesita ser resistente a los elementos; debería ser resistente al impacto (por ejemplo, no se debería hacer añicos cuando se golpea con un objeto contundente) y el depósito necesita ser lo suficientemente rígido para mantener su forma cuando se llene con líquidos. Los tanques rotomoldeados anteriores han logrado estas propiedades de resistencia requeridas a través de la utilización de paredes gruesas. Las presentes piezas rotomoldeadas ofrecen también el potencial para reducir el grosor de las paredes mientras se mantiene aún la resistencia.

ES 2 275 222 T3

Es conocido preparar las piezas rotomoldeadas con una única resina “homogénea” (es decir, una resina con una distribución uniforme de comonomero). Las resinas homogéneas no contienen la fracción “de elevada densidad” que existe en las resinas convencionales de Ziegler Natta (“Z/N”) y, de este modo, una resina homogénea tendrá un punto de fusión inferior (y más definido) que una resina Z/N de peso molecular y densidad similares. Esto, a su vez, puede permitir que se reduzcan tiempos de ciclo utilizando una resina homogénea simple (en comparación con el tiempo de ciclo requerido con una resina Z/N similar). Sin embargo, las piezas resultantes son propensas a la deformación. Además, las piezas rotomoldeadas preparadas a partir de resinas homogéneas tienen escasa rigidez en comparación con las piezas preparadas a partir de resinas de Z/N. Por otra parte, la ESCR de estas piezas no es tan buena como se pudiera esperar dada la distribución homogénea del comonomero. El bien definido como punto de fusión de las resinas homogéneas, utilizadas para preparar las presentes piezas rotomoldeadas, puede también ayudar con la fabricación de piezas de encargo (en las que los finos moldes con formas irregulares se pueden rellenar dentro de estrechas tolerancias).

De este modo, la presente invención proporciona por lo general un mayor proceso “moderado” de rotomoldeo con la ventaja anteriormente anotada de tiempos de curado más rápidos (con una extensa ventana de procesamiento, una deformación reducida y una excelente capacidad de encontrarse con estrechas tolerancias).

Se pueden preparar los componentes combinados como polímeros distintos en reacciones de polimerización separadas y entonces combinarlos juntos para proporcionar las presentes composiciones. Se pueden combinar los componentes combinados utilizando equipamiento convencional de mezcla/combinación tal como una extrusora de doble tornillo; una mezcladora interna por lotes tal como una mezcladora Bambury; o una mezcladora continua tal como una mezcladora Farrel. El tiempo de mezclado y las temperaturas se pueden optimizar fácilmente por los expertos en la técnica sin demasiada experimentación. Como una directriz, son adecuadas temperaturas de mezcla de 150 a 250°C y tiempos de mezcla de 1-10 minutos para poder proporcionar resultados satisfactorios. Alternativamente (y preferiblemente), los componentes combinados se pueden preparar en un sistema de polimerización de reactor múltiple como se hace referencia en los Ejemplos.

Normalmente, cada componente combinado es un copolímero de etileno con α -olefina C_{4a8} tales como 1-buteno, 1-penteno, 1,4-metil-1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno; siendo más preferidos con 1-hexeno y 1-octeno.

Como se hizo referencia antes, la composición global de rotomoldeo de esta invención tiene una distribución de pesos moleculares estrecha menor de 3,0. Las composiciones preferidas se preparan con dos componentes combinados, cada uno de los cuales representa del 20 al 80% en peso de la composición total. Siguiendo desde estas preferencias que cada uno de los dos componentes combinados tiene un peso molecular similar tan bien como una distribución de pesos moleculares estrecha (es decir, en el sentido de que la composición tuviera una distribución de peso molecular mayor de 3,0 si los componentes combinados tuviera de manera sustancial pesos moleculares diferentes y si uno de ambos de los componentes combinados tuviera una distribución amplia de peso molecular).

Además, se prefiere que cada uno de los componentes combinados tenga esencialmente la misma densidad (que, como se utiliza aquí, significa que la diferencia en densidad entre cada uno de los componentes combinados es inferior a 0,015 gramos por centímetro cúbico).

La composición de rotomoldeo utilizada en esta invención tiene un relativamente definido y bajo punto de fusión en comparación con una resina heterogénea de peso molecular promedio y densidad similares. En este sentido, las presentes composiciones de rotomoldeo son similares a una resina homogénea simple (es decir, una resina homogénea simple tendrá también un relativamente definido y bajo punto de fusión en comparación con una resina heterogénea convencional de peso molecular y densidad similares). Sin embargo, como se ilustra en los ejemplos, las composiciones de rotomoldeo utilizadas en esta invención producen piezas rotomoldeadas que son resistentes a la deformación. En contraste, una pieza rotomoldeada preparada a partir de una resina homogénea simple es propensa a deformarse.

En la presente invención, un componente combinado de rotomoldeo tiene tanto un peso molecular superior como un contenido de comonomero superior (densidad inferior) que otro componente combinado. Las piezas rotomoldeadas preparadas a partir de estas composiciones tienen una excelente ESCR. Se prefiere en particular utilizar del 25 al 35% en peso del peso molecular elevado, el componente combinado de inferior densidad y del 65 al 75% en peso del componente combinado de peso molecular inferior.

En otra realización preferida, la composición de rotomoldeo contiene además una cantidad pequeña (menor del 10% en peso, más preferiblemente menor del 5%) de un tercer componente combinado que tiene el peso molecular más elevado y la densidad más elevada que cualquier componente combinado. La utilización de terceros componentes combinados puede incrementar la rigidez de la pieza rotomoldeada (pero también puede reducir un tanto la ESCR).

Aditivos

Las composiciones de rotomoldeo contienen de manera convencional un paquete de aditivos para proteger al polímero de la descomposición durante el proceso y/o la exposición a los elementos y para mejorar los tiempos de ciclo de proceso y las ventanas de procesamiento. Se encuentra referencia sobre detalles en “la Influencia de los Estabilizadores en el Moldeo Rotacional” (Gupta y Stadler; trabajo presentado en la 22^o Encuentro Anual de Otoño de la Asociación de Moldeadores Rotacionales; 5-8 de octubre de 1997).

ES 2 275 222 T3

Los sistemas de aditivos preferidos contienen Estabilizadores Ligeros de Amina con impedimento estérico (o HALS); un fosfito o un fosforito (especialmente un difosfito como se ilustra en los ejemplos); y al menos un tercer componente seleccionado a partir del grupo consistente en fenoles, hidroxil aminas, óxidos de amina y lactosas, con impedimento estérico.

La utilización de un antioxidante fenólico produce a menudo color en la pieza rotomoldeada - en particular después del envejecimiento y/o exposición a gases de combustión (“pérdida de color por gas”). Esto se puede reducir utilizando un sistema de aditivo “libre de fenol” como el descrito en la USP 6.444.733. Además, hemos descubierto que las composiciones de esta invención se pueden estabilizar con ciertos fenoles que contienen una estructura de isocianurato y ser aún resistentes a la generación de color.

Los aditivos se pueden incorporar en las composiciones utilizando equipamientos de mezclas tales como una extrusora, o una mezcladora interna por lotes (también conocida como una mezcladora Banbury). El aditivo se puede agregar “puro” (es decir, directamente a la resina); como una “mezcla combinada básica” (es decir, mediante el premezclado de los aditivos con una pequeña cantidad de polietileno que es mezclado posteriormente con la mayor parte de la composición); o como “premezcla” (es decir, mezclas de los aditivos). Se proponen más abajo aditivos ejemplares.

1. Antioxidantes

1.1 Mono-Fenoles Alquilatados

Por ejemplo, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol; 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclohexil-4-metilfenol; 2-(alpha-metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol; 2,6-di-octadecil-4-metilfenol; 2,4,6-triciclohexilfenol; y 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol.

1.2 Hidroquinonas Alquilatadas

Por ejemplo, 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-tert-butilhidroquinona; 2,5-di-tert-amil-hidroquinona; y 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol.

1.3 Tiodifenil Éteres Hidroxilados

Por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol); 4,4'-tio-bis-(6-tert-butil-3-metilfenol); y 4,4'-tio-bis-(6-tert-butil-2-metilfenol).

1.4 Bisfenoles Alquilidenos

Por ejemplo, 2,2'-metileno-bis-(6-tert-butil-4-metilfenol); 2,2'-metileno-bis-(6-tert-butil-4-etilfenol); 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-(alpha-metilciclohexil)fenol); 2,2'-metileno-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metileno-bis-(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metileno-bis-(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metileno-bis-(6-(alpha-metilbencil)-4-nonilfenol); 2,2'-metileno-bis-(4,6-di-tertbutilfenol); 2,2'-etilideno-bis-(6-tert-butil-4-isobutilfenol); 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-tert-butilfenol); 4,4'-metileno-bis-(6-tert-butil-2-metilfenol); 1,1-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenol)butano; 2,6-di-(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol; 1,1,3-tris-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-dodecil-mercaptoputano; etilenglicol-bis-(3,3-bis-(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-díciclopentadieno; di-(2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil)tereftalato; u otros fenólicos tales como ésteres de monoacrilato de bisfenoles tales como éster de bis-2,4-di-t-butilfenol monoacrilato de etilidieno.

1.5 Compuestos de Bencilo

Por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno; bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)sulfuro; isooctil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil-mercaptoacetato; bis-(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditio-tereftalato; 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butil-4,10-hidroxibencil)isocianurato; 1,3,5-tris-(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato; dioctadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato; sal de calcio del monoetil 3,5-di-tertbutil-4-hidroxibencilfosfonato; y 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

1.6 Acilaminofenoles

Por ejemplo, ácido 4-hidroxi-láurico de anilida; ácido 4-hidroxi-esteárico de anilida; 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-tertbutil-4-hidroxianilina)-s-triacina; y octil-N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.

1.7 Ésteres del ácido beta-(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metiletetil)-propiónico con Alcoholes Monohídricos o Polihídricos

Por ejemplo, metanol; dietilenglicol; octadecanol; trietilenglicol; 1,6-hexanodiol; pentaeritritol; neopentilglicol; tris-hidroxietil isocianurato; ácido tidietilenglicol; y dihidroxietil oxálico de diamida.

ES 2 275 222 T3

1.8 Amidas del ácido beta-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propiónico

Por ejemplo, N,N'-di-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina; N,N'-di-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenediamina; y N,N'-di-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidracina.

2. Absorbedores UV y Estabilizadores de la Luz

2.1 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles

Por ejemplo, los derivados de 5'-metil, 3',5'-di-tert-butil, 5'-tert-butil, 5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil), 5-cloro-3',5'-di-tertbutil, 5-cloro-3'-tert-butil-5'-metil-3'-sec-butil-5'-tert-butil, y 4'-octoxi-3',5'-ditert-amil-3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil).

2.2 2-Hidroxi-Benzofenonas

Por ejemplo, los derivados de 4-hidroxi-4-metoxi-, 4-octoxi-, 4-deciloxi-, 4-dodeciloxi-, 4-benciloxi-, 4,2',4'-trihidroxi- y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi-.

2.3 Ésteres de Ácidos Benzoicos Sustituidos y No Sustituidos

Por ejemplo, salicilato de fenilo; salicilato de 4-tertbutilfenilo; salicilato de octilfenilo; dibenzoilresorcinol; bis-(4-tert-butilbenzoil)-resorcinol; benzoilresorcinol; 2,4-di-tert-butil-fenil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato; y hexadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.

2.4 Acrilatos

Por ejemplo, etil éster o isoocil éster del ácido α -ciano- β,β -difenilacrilico; metil éster del ácido α -carbometoxi-cinámico; metil éster o butil éster del ácido α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinámico; metil éster del ácido α -carbometoxi-p-metoxi-cinámico; y N-(β -carbometoxi- β -ciano-vinil)-2-metil-indolino.

2.5 Compuestos de Níquel

Por ejemplo, complejos de níquel del 2,2'-tio-bis-(4-(1,1,1,3-tetrametilbutil)-fenol), tales como el complejo 1:1 o 1:2, opcionalmente con ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexil-dietanolamina; dibutilditiocarbamato de níquel; sales de níquel de los monoalquil ésteres del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil-fosfónico, tales como de metilo, etilo, o butil éster; complejos de níquel de cetoximas tales como el 2-hidroxi-4-metil-fenil-undecil cetoxima; y complejos de níquel del 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxi-pirazola, opcionalmente con ligandos adicionales.

2.6 Aminas con Impedimento Estérico

Por ejemplo, bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato; bis-5-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato; bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil) éster del ácido n-butyl-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil-malónico; producto de condensación de 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidins y ácido succínico; producto de condensación de N,N'(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triacina; tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitriлотriacetato, ácido tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano-tetra-carbónico; y 1,1'-(1,2-etano-diil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperacina). Estas amina normalmente denominadas HALS (Aminas Estabilizadoras de la Luz con Impedimento Estérico) incluyen 2,2,6,6-tetrametil-piperidinol ésteres de ácido butano tetracarboxílico. Tales aminas incluyen hidroxilaminas derivadas a partir de aminas con impedimento estérico, tales como di-(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) sebacato; 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-benzoxipiperidina; 1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-4-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-hidrocinaoiloxi)-piperidina; y N-(1-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-il)- ϵ -caprolactamo.

2.7 Diamidas de Ácido Oxálico

Por ejemplo, 4,4'-di-octiloxi-oxanilida; 2,2'-di-octiloxi-5',5'-ditert-butiloxanilida; 2,2'-di-dodeciloxi-5',5'-di-tert-butil-oxanilida; 2-etoxi-2'-etil-oxanilida; N,N'-bis-(3-dimetilaminopropil)-oxalamide; 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etiloxanilida y sus mezclas con 2-etoxi-2'-etil-5,4-di-tert-butiloxanilida; y las mezclas de orto- y para-metoxi también como de orto- y para-etoxi-oxanilidas disustituidas.

2.8 Hidroxifenil-s-triacinas

Por ejemplo, 2,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-4-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-s-triacina; 2,6-bis-(2,4-dimetilfenil)-4-(2,4-dihidroxifenil)-s-triacina; 5-2,4-bis-(2,4-dihidroxifenil)-6-(4-clorofenil)-s-triacina; 2,4-bis-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-(4-clorofenil)-s-triacina; 2,4-bis-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-fenil-s-triacina; 2,4-bis-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-s-triacina; 2,4-bis-(2-hidroxi-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-(4-bromo-fenil)-

ES 2 275 222 T3

s-triacina; 2,4-bis-(2-hidroxi-4-(2-acetorietoxi)fenil)-6-(4-clorofenil)-s-triacina; y 2,4-bis-(2,4-dihidrosifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1-s-triacina.

3. *Desactivadores Metálicos*

5

Por ejemplo, diamida del ácido N,N'-difeniloxálico; N-salicilal-N'-saliciloilhidracina; N,N'-bis-saliciloilhidracina; N,N'-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidrofenilpropionil)-2-hidracina; saliciloilamino-1,2,4-triazola; y dihidrazida del ácido bis-benciliden-oxálico.

10 4. *Fosfitos y Fosfonitos*

Por ejemplo, fosfito de trifenilo; fosfatos de difenilalquilo; fosfatos de fenildialquilo; fosfito de tris-(nonil-fenilo); fosfito de trilaurilo; fosfito de trioctadecilo; difosfito de distearil pentaeritritol; fosfito de tris-(2,4-di-tertbutilfenilo); difosfito de diisodecil pentaeritritol; fosfito de 2,4,6-tri-tertbutilfenil-2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol; difosfito de bis-(2,4-di-tertbutilfenil)pentaeritritol trifosfito de tristearil sorbitol; y difosfonito de tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenil)-4,4'-bifenileno.

En particular se prefiere incluir un difosfito y un difosfonito cuando estos aditivos pueden prolongar la “ventana de procesamiento” (es decir, permitiendo a la pieza permanecer en el molde por un período de tiempo prolongado sin quedar “demasiado cocidas” en el punto de decoloración y/o sin la pérdida de propiedades físicas).

20 5. *Radicales libres de Peróxido*

Por ejemplo, ésteres de ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo; mercaptobencimidazola o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazola; dibutilditiocarbamato de zinc; dioctadecildisulfito; y pentaeritritotetrakis-(β -dodecilmercapto)-propionato.

30 6. *Óxidos de Hidroxilaminas y Amina*

Por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina; N,N-dietilhidroxilamina; N,N-dioctilhidroxilamina; N,N-dilaurilhidroxilamina; N,N-ditetradecilhidroxilamina; N,N-dihexadecilhidroxilamina; N,N-dioctadecilhidroxilamina; N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina; N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina; y N,N-dialquilhidroxilamina derivada a partir de amina de sebo hidrogenada. Son también adecuados los óxidos análogos de amina (como se hace referencia en la USP 5.844.029, Prachu *et al.*).

35

7. *Nitronas*

Por ejemplo, N-bencil- α -fenil nitrona; N-etil- α -metil nitrona; N-octil- α -heptil nitrona; N-lauril- α -undecil nitrona; N-tetradecil- α -tridecil nitrona; N-hexadecil- α -pentadecil nitrona; N-octadecil- α -heptadecil nitrona; N-hexadecil- α -heptadecil nitrona; N-octadecil- α -pentadecil nitrona; N-heptadecil- α -heptadecil nitrona; N-octadecil- α -hexadecil nitrona; y derivados de la nitrona a partir de N,N-dialquilhidroxilamina derivada a partir de amina de sebo hidrogenada.

45 8. *Estabilizadores de la Poliamida*

Por ejemplo, sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

50 9. *Coestabilizadores Básicos*

50

Por ejemplo, melamina; polivinilpirrolidona; diciandiamida; cianurato de trialilo; derivados de la urea; derivados de la hidracina; aminas; poliamidas; poliuretanos; sales metálicas de álcalis y sales metálicas térreas alcalinas de ácidos grasos superiores, por ejemplo, estearato de calcio, estearoil lactato de calcio, lactato de calcio, estearato de zinc, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio; pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc, incluyendo neutralizadores tales como hidrotalcitas y hidrotalcitas sintéticas; e hidroxí carbonatos e litio, de sodio, de magnesio, de calcio y de aluminio.

55

10. *Agentes nucleantes*

60

Por ejemplo, ácido 4-tert-butylbenzóico; ácido adípico; ácido difenilacético; sal de sodio de bis-2,4-dibutylfenilmetileno; ésteres cíclicos de fosfato; tris-benzaldehído acetal sorbitol; y sal de sodio de fosfato de bis-(2,4-di-t-butylfenilo) o sal de sodio de fosfato de bis-(2,4-di-t-butyl-fenil)-etilideno. Los agentes nucleantes pueden mejorar la rigidez de la pieza rotomoldeada.

65

ES 2 275 222 T3

11. Agentes de Relleno y de Refuerzo

Por ejemplo, carbonato de calcio; silicatos; fibras de vidrio; amiantos; talco; caolín; mica; sulfato de bario; óxidos e hidróxidos metálicos; negro de humo y grafito.

12. Otros Aditivos

Por ejemplo, plastificantes; aceites vegetales epoxidizados, tal como los aceites de soja epoxidizados; lubricantes; emulsificantes; pigmentos; abrillantadores ópticos; agentes a prueba de llama; agentes antiestáticos; agentes de soplado y tiocinergéticos, tales como dilauriltiodipropionato o disteariltiodipropionato.

También se contemplan las piezas rotomoldeadas espumables. Como se hace referencia en la USP 5.532.282 (Needham) los agentes espumantes se utilizan para reducir el peso de la pieza, para proporcionar un valor de aislamiento superior, para incrementar la rigidez, y para reducir el coste de la resina. Por lo general, los agentes espumantes se pueden clasificar como agentes espumantes “físicos” o “químicos”. Normalmente, los agentes espumantes físicos son normalmente gaseosos a la temperatura en la que la masa plástica está lista para ser espumada. Los agentes espumantes químicos son normalmente compuestos que se descomponen o reaccionan para formar un gas. Descomponibles por calentamiento, los agentes espumantes incluyen compuestos orgánicos tales como azodicarbonamida, 4,4'-oxibenceno-sulfonil-hidracina, y p-tolueno-sulfonil hidracina; las desventajas incluyen el coste y un aroma desagradable. Los agentes espumantes incluyen sales inorgánicas tales como el bicarbonato de sodio, de amonio y de potasio para liberar dióxido de carbono. Es ventajoso utilizar un coagente espumante con un tipo de reactivo, el agente espumante químico, y para un agente espumante liberador de ácido se utiliza a menudo como coagente un ácido graso tal como el ácido esteárico o un ácido orgánico ligero tal como el ácido cítrico.

Cuando se espuman termoplásticos los coaditivos útiles incluyen agentes nucleantes de espuma. Un agente nucleante de espuma promueve el tamaño de célula uniforme y reduce en la espuma la existencia de hinchamientos y vacíos. Los agentes nucleantes de espuma adecuados incluyen carbonato de calcio; pigmentos tales como negro de humo; y silicatos tales como el caolín, el talco, el silicato de aluminio, el silicato de magnesio y el silicato de calcio.

De modo parecido, se contemplan las piezas rotomoldeadas reticulables. Como se hace referencia en la USP 5.367.025 (Needham), los agentes reticulantes pueden incluir una combinación de un iniciador de peróxido orgánico y un coagente reticulante. Para el rotomoldeo, los peróxidos de dialquilo utilizados incluyen 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano o α,α' -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno o los descritos en la USP 3.214.422. Los coagentes utilizados por aquellos experimentados en la técnica del polietileno reticulante, incluyen cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, trimelitato de trialilo, trimetacrilato de trimetololpropano y monómeros relacionados.

Ejemplo 1

Se prepararon una serie de ocho resinas “combinadas” de etileno-octeno utilizando el proceso de polimerización disuelta en reactor dual y el sistema de catalizador de fosfinimina como, por lo general, hace referencia en los ejemplos de la USP 6.372.864 (Brown *et al.*). Las condiciones del reactor se ajustaron de tal forma que el primer reactor operara a una temperatura ligeramente inferior en comparación con el segundo reactor, que se tradujo en que se produzca el polímero de etileno-octeno en el primer reactor que tiene un peso molecular superior. El comonomero de octeno que fluye en los reactores va en cierta medida dividido de tal forma que el contenido ramificante de cadena corta del polímero producido en el segundo reactor fuera similar, pero ligeramente superior que los SCB del copolímero producido en el primer reactor. Sin embargo, las diferencias absolutas en los SCB fueron pequeñas (y se estima que la diferencia de densidad entre los dos componentes combinados fue menor de 0,015 gramos por centímetro cúbico). La fracción de masa de la combinación de polímero producido en el primer reactor fue de alrededor del 30% (con la parte remanente de la combinación que se produjo en el segundo reactor). La diferencia “absoluta” en el peso molecular de los productos de los componentes combinados en los dos reactores fue también pequeña - como se ilustra mediante los datos de distribución de peso molecular (M_w/M_r) para las combinaciones que se presentan en la Tabla 1 (es decir, el MWD de los intervalos de las combinaciones de 2,0 a 2,3).

Un paquete aditivo, consistente en aproximadamente 100 partes por millón (ppm) de un fenol con impedimento estérico (vendido bajo la marca comercial de Irganox 1076 por Ciba Specialty) al que se le agregó alrededor de 325 ppm de un fosfito inmediatamente después de la polimerización a las combinaciones 1-5, pero al que no se agregó a las combinaciones 6-8.

Las combinaciones se acompañaron posteriormente con antioxidantes y estabilizantes (tales como fosfito adicional, hidroxil amina y amina con impedimento estérico - como se muestra en la Tabla 1) y se molieron hasta polvo fino para utilizarse en la preparación de piezas rotomoldeadas.

Las piezas rotomoldeadas se prepararon entonces en una máquina de moldeo rotacional vendida bajo el nombre de comercial de Rotospeed RS3-160 por Ferry Industries Inc. La máquina tiene dos paletas que rotan alrededor de un eje y que es, por así decirlo, perpendicular al eje de rotación de la paleta. Cada placa se ajusta con tres moldes de aluminio fundido que producen cubos de plástico que tienen unas dimensiones de 12,5 pulgadas (31,8 cm) x 12,5 pulgadas x 12,5 pulgadas. Estos moldes producen piezas que tienen un grosor nominal de aproximadamente 0,25 pulgadas (0,64 cm) cuando al principio se llenaba con una carga estándar de aproximadamente 3,7 kg de resina de polietileno.

ES 2 275 222 T3

Un horno calefactado a gas que es capaz de proporcionar 2 millones de unidades térmicas Británicas (Btu) por hora se utiliza para proporcionar aire caliente que se hace circular mediante un ventilador alrededor de los moldes. Este horno consume mucha energía. Por ejemplo, en un coste de gas de 5 dólares por millón de Btu, el horno utiliza 10 dólares de gas por hora cuando opera a plena capacidad. Una manera de reducir costes de energía es reducir las temperaturas de moldeo. Como se mostrará, el presente proceso hace facilitar la utilización de temperaturas de moldeo inferiores. La temperatura dentro del horno cerrado se mantiene a una temperatura de entre 520°F (271°C) y 600°F (316°C) para períodos especificados de tiempo mientras la máquina da vueltas a las paletas (normalmente, a aproximadamente 8 revoluciones por minuto, rpm) y a la placa (normalmente, a aproximadamente 2 rpm).

Para abrir el horno se enfrían entonces las “piezas curadas”. Para facilitar el enfriamiento se puede utilizar entonces la pulverización de agua. Con un computador se controlan los “tiempos de curado”, la velocidad de rotación, las temperaturas y los ciclos de enfriamiento, que con un software apropiado incluye también un sistema de adquisición de datos.

Las propiedades físicas de las resinas de polietileno y de los cubos moldeados se midieron utilizando los siguientes métodos de ensayos estándar:

El Índice de Fluidez (I_2) se midió de acuerdo con la ASTM D 1238 a 230°C utilizando una carga de 2,16 kg. El ratio de flujo de fluidez (MFR) es el ratio de I_{21} (es decir, el índice de fluidez de acuerdo con la ASTM D 1238 a 230°C utilizando una carga de 21,6 kg) dividido por I_2 .

El Módulo se midió de acuerdo con la ASTM D 638 utilizando una máquina Instron.

La Resistencia a Fisuras de Tensión Ambiental (ESCR) se midió utilizando un método de ensayo que por lo general se basa en la ASTM D 5397 y en la ISO 6252 pero que se ha adaptado por la Asociación de Moldeadores Rotacionales. Este método de ensayo se utiliza para evaluar la vulnerabilidad de los materiales de polietileno, a la rotura por tensión que sufre a una carga de tensión constante, en la influencia de ciertas condiciones ambientales. Se pueden encontrar tales condiciones en los depósitos de almacenamiento vertical de moldeo rotacional. Los métodos de ensayo se basan en un nivel de carga en un solo punto para evitar la necesidad de establecer la tensión producida de los materiales que supondría un equipo de ensayo adicional.

El Ensayo de Impacto Instrumental (“Ensayo de Dynatap”) se midió de acuerdo con la ASTM D 3762 utilizando un aparato Dynatap 8230. Este aparato se utilizó también para determinar los fallos de “fragilidad” versus “ductilidad” de los cubos moldeados.

El Índice de Amarilleamiento (YI) se determinó de acuerdo con la ASTM D 1925.

Los cubos rotomoldeados se prepararon entonces utilizando la máquina descrita anteriormente a una temperatura de horno de 520°F para cada una de las 8 resinas y un estado comparativo de la técnica de resina rotomoldeada. La resina comparativa es un copolímero de etileno-hexeno producido con un catalizador Ziegler Natta en un proceso en fase gas. El índice de fluidez de la resina comparativa es de 1,97 g/10 minutos y la densidad es de 0,941 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). La resina comparativa contiene más del 15% en peso de “homopolímero de alta densidad” (que normalmente es de resinas preparadas con catalizadores Ziegler Natta) y que tiene un punto de fusión superior en comparación con las resinas utilizadas de acuerdo con esta invención. Se utilizaron un total de nueve diferentes tiempos de moldeo para cada una de las 8 resinas y para una resina comparativa (es decir, se moldearon un total de 81 “cubos” a 520°F).

La densidad de la pieza “moldeada” para cada tiempo y condición de temperatura se muestra en la Tabla 2A. Estos datos se pueden utilizar para observar la amplitud del “curado” - es decir, los aumentos de densidad (hasta un máximo) cuando el polvo plástico se funde y se sinteriza en una pieza homogénea. Es decir, la densidad de las piezas “parcialmente curadas” es, por lo general, inferior que la densidad de la resina que fue utilizada para preparar la pieza (probablemente porque las piezas “parcialmente curadas” no han sido “curadas lo suficiente” para permitir al plástico fluir en el molde, fundirse y sinterizarse hasta una consistencia uniforme). Cuando las piezas se vuelven más enteramente curadas, la densidad de la pieza aumenta hasta acercarse a la densidad de la resina utilizada para moldear la pieza.

Los excelentes datos de resistencia al impacto y de ductibilidad de las piezas rotomoldeadas de acuerdo con los datos de esta invención se muestran en la Tabla 2B y en la Tabla 2C, respectivamente.

Los valores del índice de amarilleamiento se presentan en la Tabla 2D.

Las operaciones de rotomoldeo se repitieron entonces a 600°F y los datos se presentan en las Tablas 3A a 3D.

A partir de los datos será evidente que las piezas rotomoldeadas preparadas con las combinaciones 1-8 tienen unos excelentes (rápidos) tiempos de ciclo en comparación con las piezas preparadas a partir de la resina comparativa C1. Además, ninguna de estas piezas se deformó gravemente. Mientras no se desee limitarse por la teoría, se cree que las combinaciones de resina de esta invención se pueden refrigerar más rápidamente sin deformación en comparación

ES 2 275 222 T3

con una pieza hecha a partir de una resina homogénea simple. También por comparación, se ensayaron las ESCR de dos resinas de rotomoldeo vendidas por Borealis bajo los nombres comerciales de ME 8160 y ME 8166. Estas resinas tienen una distribución homogénea de comonomero y se cree que se fabricaron con un catalizador de metaloceno. Para estas resinas se observaron los valores de ESCR de 29,3 horas y de 59,8 horas (respectivamente).

TABLA 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	C1
I ₂ (g/10 min)	1,64	4,60	1,51	1,78	1,87	1,61	1,54	1,52	1,97
I ₂₁ /I ₂	22,1	21,9	22,5	21,6	21,1	21,4	21,2	20,9	23,5
Mn x 10 ⁻³	36,1	41	40,7	39,9	36,8	41,3	40,6	42	23,9
Mw x 10 ⁻³	82,1	84,5	85,1	83,4	80,3	84,1	83,3	84	
Mz x 10 ⁻³	154,5	160,6	183,4	194,1	151,8	147,1	146	164,4	
MWD	2,3	2,1	2,1	2,1	2,2	2,0	2,1	2,0	
ESCR (horas)	65,1	77,9	86,8	66,7	58,2	72,8	71,5	76,3	204,3
Módulo Secante, 1% (MPa)	875	817	780	782	783	804	802	813	820
Paquete A/O:									
AO1 ^a (ppm)	92	95	100	87	94				
P1 ^b (ppm)	574	546	553	512	619	241	494	290	
Estearato Zn (ppm)	313	332	317	329	462	355	716	457	
HA ^c (ppm)	500	500	500	500	500	500	500	500	
P2 ^d (ppm)	2943	2871	2906	2986	3854	3323	6535	4297	
HALS ^e (ppm)	484	591	559	545	655	611	1203	721	
Densidad (g/cm ³)	0,9412	0,9411	0,9402	0,9404	0,9414	0,9412	0,9407	0,9407	
a AO1 = fenol con impedimento estérico vendido bajo la marca comercial Irganox 1076 por Ciba Specialties									
b P1 = fosfito vendido bajo la marca comercial Irgaphos 168 por Ciba Specialties									
c HA = hidroxil amina vendida bajo la marca comercial Irgastab FS042 por Ciba Specialties									
d P2 = difosfito vendido bajo la marca comercial Dovephos S9228 por Dover Chemicals									
e HALS = amina con impedimento estérico vendida bajo la marca comercial Cyasorb 3346 por Cytec Industries									
Mn = peso molecular promedio en número									
Mw = peso molecular promedio en peso									
MWD = distribución de peso molecular, Mw/Mn									

Tabla 2 - 520°F

TABLA 2A

Combinación	Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm ³)								
	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
1			0,9237	0,9333	0,9382	0,9449	0,9450	0,9451	0,9450
2			0,9244	0,9308	0,9412	0,9440	0,9443	0,9433	0,9443
3			0,9180	0,9249	0,9343	0,9433	0,9435	0,9436	0,9435
4			0,9206	0,9268	0,9358	0,9440	0,9445	0,9438	0,9442
5			0,9283	0,9347	0,9429	0,9440	0,9439	0,9438	0,9442
6			0,9302	0,9363	0,9420	0,9452	0,9450	0,9444	0,9451
7			0,9265	0,9347	0,9401	0,9436	0,9443	0,9440	0,9439
8			0,9269	0,9350	0,9427	0,9442	0,9445	0,9446	0,9444
C1			0,9176	0,9169	0,9167	0,9236	0,9344	0,9418	0,9424

ES 2 275 222 T3

TABLA 2B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
1	11,5	22,1	47,8	73,9	74,3	81,7	84,1	81,7	86,2
2	15,8	29	50,6	70,1	77,4	85,4	82,4	84,2	66,7
3	13,3	31,6	44,4	67,6	72	84,7	85,5	85,2	50,8
4	6	17,8	34,7	68,7	73,6	86,4	84,5	84,5	84,7
5	12,2	27,4	49,6	71,5	78,6	84,4	82,6	81,1	80,5
6	16,2	33,2	35,1	74,3	73,8	83,8	87,7	85,6	91,4
7	15,6	35,2	64,4	66,6	75,7	79,8	79,9	86,7	82,7
8	16	38,5	66,1	65,8	76,1	80	81	80,7	82,2
C1	5,7	10,5	47,3	64	60,5	64,2	71,4	80	80,8

TABLA 2C

% de Ductibilidad a -40°C (%)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
1	0	0	0	100	100	100	100	100	100
2	0	0	25	100	100	100	100	100	75
3	0	100	25	100	100	100	100	100	25
4	0	0	0	100	100	100	100	100	100
5	0	0	50	100	100	100	100	100	100
6	0	0	25	100	100	100	100	100	100
7	0	0	100	100	100	100	100	100	100
8	0	0	100	100	100	100	100	100	100
C1	0	0	0	100	100	100	100	100	100

TABLA 2D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
1			-11,9	-12,8	-13	-12,5	-11,3	-10,2	5,92
2			-12,5	-13,6	-13,7	-13,7	-12,5	-10,6	-1,12
3			-11,9	-13,3	-13,6	-13,5	-12,7	-9,03	6,51
4			-12,2	-12,6	-13,2	-12,6	-11,2	-9,94	-3,03
5			-12,5	-13,1	-13	-12,3	-10,7	-10,7	0,16
6			-12	-12,6	-12,9	-10,7	-11,1	-8,43	9,98
7			-12,2	-13,3	-13,4	-11,83	-11,1	-9,47	9,82
8			-12,2	-13,7	-12,9	-10,8	-9,26	-4,72	11,9
C1			-8,39	-8,74	-8,21	-6,89	-5,13	2,53	10,71

ES 2 275 222 T3

Tabla 3 - 600°F

TABLA 3A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm³)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
1		0,926	0,9358	0,9442	0,9446	0,9452
2		0,9238	0,9396	0,9437	0,9438	0,9444
3		0,9191	0,9304	0,9414	0,9424	0,9438
4		0,9181	0,9304	0,9426	0,9439	0,944
5		0,9279	0,9398	0,9434	0,9444	0,9445
6	0,9200	0,9254	0,9404	0,9451	0,9449	0,9447
7		0,9289	0,9425	0,9445	0,9445	0,9442
8		0,9253	0,9375	0,9436	0,9431	0,9442
C1		0,9169	0,9189	0,931	0,9421	0,9426

TABLA 3B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
1	32,9	67,3	73,7	79,7	79,1	78,6
2	37,6	64,2	73,1	85,1	80,9	78,5
3	22	63	67,8	80,2	82,8	83,3
4	28	57,3	73,2	80,9	87,3	83,4
5	24,4	66,2	77,4	81,4	83,2	69,8
6	45,4	70,1	78,2	84,6	85,5	84,6
7	43,3	70,9	72,4	81,6	80	80,8
8	30,9	65,6	70,8	80,5	78,2	77,5
C1	10,9	63,9	56,1	64,3	78,1	82,5

TABLA 3C

% de Ductibilidad a -40°C (%)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
1	0	100	100	100	100	100
2	0	100	100	100	100	100
3	0	100	100	100	100	100
4	0	100	50	100	100	100
5	0	100	100	100	100	75
6	0	100	100	100	100	100
7	0	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100	100
C1	0	100	0	100	100	100

ES 2 275 222 T3

TABLA 3D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
1		-11,9	-12,3	-11,2	-8,94	17,1
2		-13,08	-13	-12,6	-8,86	19,1
3		-12,42	12,6	-13,3	-7,32	16,4
4		-12,4	-13,4	-12,9	-12,4	9,08
5		-12,1	-12,2	-9,28	-8,77	14,5
6	-11,7	-12,4	-13,4	-13,4	-6,43	19,6
7		-12	-12,4	-10,7	-8,46	21,8
8		-12,1	-12,1	-11,7	-0,51	20,1
C1		-8,69	-7,75	-5,69	1,9	16,03

Ejemplo 2

Se prepararon otras series de combinaciones de resinas utilizando el proceso de polimerización en reactor dual y el sistema de catalizador como se describe por lo general en la USP 6.372.864 (Brown *et al.*). Estas combinaciones (etiquetadas en la Tabla 4 como combinaciones 9-14) tenían, por lo general, un peso molecular inferior (superior I₂) y/o una distribución de peso molecular (MWD) ligeramente más extensa que en las combinaciones del Ejemplo 1.

Las combinaciones se moldearon a 520°F y a 600°F utilizando los procedimientos que por lo general se describieron en el Ejemplo 1. Las propiedades de las piezas rotomoldeadas resultantes se muestran en las Tablas 5 y 6.

Es evidente, una vez más, el rápido tiempo de ciclo del proceso inventivo. Las piezas moldeadas exhiben excelentes propiedades físicas y ninguna de las piezas inventivas se deformó gravemente.

Ejemplo 3

Se prepararon una tercera serie de combinaciones de resinas utilizando el proceso de polimerización y los sistemas de catalizadores como se hace referencia por lo general en la USP 6.372.864 (Brown *et al.*) (Ver la Tabla 7, combinaciones 17-25). Sin embargo, en comparación con las combinaciones de los Ejemplos 1 y 2, las combinaciones de este ejemplo se prepararon utilizando una concentración superior de octeno en el primer reactor (mientras se continúa la operación del primer reactor a una temperatura más fría). De este modo, el componente combinado producido en el primer reactor tenía un peso molecular superior y una densidad inferior en comparación con el componente combinado producido en el segundo reactor. Sin embargo, una vez más, las diferencias "absolutas" en el peso molecular fueron pequeñas (como se indica en los datos de distribución de peso molecular) tal como fueron las diferencias absolutas en la densidad (una vez más, las diferencias se estimaron al menos de 0,015 g/cm³). La fracción de masa del polímero producido en el primer reactor era de aproximadamente un 30% del total. La ESCR de las piezas preparadas a partir de las combinaciones de este ejemplo aumentó de manera sustancial en comparación con las del Ejemplo 1.

Las combinaciones se moldearon a 520°F y a 600°F utilizando los procedimientos que, por lo general, se describieron en el Ejemplo 1. Las propiedades de las piezas rotomoldeadas resultantes se muestran en las Tablas 8 y 9.

Es evidente, una vez más, el rápido tiempo de ciclo del proceso inventivo. Las piezas moldeadas exhiben excelentes propiedades físicas y ninguna de las piezas inventivas se deformó gravemente.

ES 2 275 222 T3

TABLA 4

	9	10	11	12	13	14
I ₂ (g/10 min)	5,15	4,67	5,01	5,59	4,81	5,61
I ₂₁ /I ₂	20,4	20,8	23,1	21,1	20,9	23,1
Mn x 10 ⁻³	28,1	29,1	27,9	27,5	30,2	23,1
Mw x 10 ⁻³	64,8	64,7	64,7	62,6	64,3	63,4
Mz x 10 ⁻³	126	121,1	134,3	128,7	122,4	136,7
MWD	2,3	2,2	2,3	2,3	2,1	2,3
ESCR (horas)	32,2	36,3	30,1	37,2	49,3	33,2
Módulo Secante, 1% (MPa)	686	665	674	598	663	689
Paquete A/O:						
AO1 ^a (ppm)						
P1 ^b (ppm)	287	244	550	564	543	549
Estearato Zn (ppm)	410	368	322	330	330	332
HA ^c (ppm)	500	500	500	500	500	500
P2 ^d (ppm)	4121	3827	2893	2890	2827	2914
HALS ^e (ppm)	512	552	620	607	513	611
Densidad (g/cm ³)	0,9381	0,9376	0,9390	0,9342	0,9348	0,9357
<p>a AO1 = fenol con impedimento estérico vendido bajo la marca comercial Irganox 1076 por Ciba Specialties</p> <p>b P1 = fosfito vendido bajo la marca comercial Irgaphos 168 por Ciba Specialties</p> <p>c HA = hidroxil amina vendida bajo la marca comercial Irgastab FS042 por Ciba Specialties</p> <p>d P2 = difosfito vendido bajo la marca comercial Dovephos S9228 por Dover Chemicals</p> <p>e HALS = amina con impedimento estérico vendida bajo la marca comercial Cyasorb 3346 por Cytec Industries</p> <p>Mn = peso molecular promedio en número</p> <p>Mw = peso molecular promedio en peso</p> <p>MWD = distribución de peso molecular, Mw/Mn</p>						

ES 2 275 222 T3

Tabla 5 - 520°F

TABLA 5A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm ³)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
9		0,937	0,9395	0,9409	0,94	0,9408	0,9397	0,9438	0,941
10		0,9247	0,9398	0,9402	0,9404	0,9396	0,9402	0,9403	0,9405
11		0,9389	0,9401	0,9416	0,9415	0,9405	0,9415	0,9405	0,9411
12		0,9321	0,9359	0,9364	0,9371	0,937	0,9367	0,9369	0,9362
13		0,9313	0,9354	0,9361	0,9366	0,9363	0,9364	0,9361	0,9367
14		0,9319	0,9384	0,9377	0,938	0,9381	0,9379	0,9378	0,9383
C2		0,9187	0,9187	0,9193	0,9249	0,9362	0,9386	0,9386	0,9378
C3		0,9208	0,9029	0,9226	0,9281	0,9347	0,9346	0,9358	0,9358
C4		0,9216	0,9259	0,9273	0,9355	0,9363	0,9358	0,9369	0,9362

TABLA 5B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
9	6,6	65,1	75,5	79	78,5	77,4	76,5	81,4	74,7
10	5,9	66,2	74,6	80	79,6	76,7	76,6	76,4	76
11	4,8	66,5	69,2	81,4	81,7	80,4	79,4	10,9	74,9
12	7,7	60	69,2	78,1	76,3	74,9	75,1	10,4	63,5
13	5,7	63,1	69,3	78,8	74,3	78,8	74,7	42,6	73,6
14	4,8	64	80,9	79	78	78,2	77	45,7	44,6
C2	7,7	35,1	39,7	37,8	45,9	62,7	81,2	78,3	78,1
C3	7,9	56	47,3	59	60,7	75,8	76,5	76	74,3
C4	8,7	27	34	32,7	30,4	13,3	70,7	7,8	8,9

ES 2 275 222 T3

TABLA 5C

% de Ductibilidad a -40°C (%)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
9		100	100	100	100	100	100	100	100
10		100	100	100	100	100	100	100	100
11		100	100	100	100	100	100	0	100
12		100	100	100	100	100	100	0	100
13		100	100	100	100	100	100	50	100
14		100	100		100	100	100	50	50
C2		0	0	0	50	100	100	100	100
C3		0	25	100	100	100	100	100	100
C4		0	0	0	0	0	100	0	0

TABLA 5D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
9		-16,4	-17,1	-16,6	-15,1	-13,3	-10,6	-6,01	1,29
10		-17	-17,6	-16,7	-15	-13,1	-11,9	-3,13	8,64
11		-16,3	-17,1	-16,8	-15,3	-14,4	-12,3	-1,7	8,55
12		-17,6	-17,7	-17,54	-15,7	-14,6	-13,4	-2,17	8,2
13		-17,75	-18,01	-16,35	-15,65	-14,6	-13,7	-2,17	8,2
14		-17,07	-17,9	-17,28	-16,3	-14,35	-13,18	-12,22	9,96
C2		-9,93	-10,9	-9,74	-10,05	-8,78	-2,92	-6,19	6,85
C3		-12,21	-13	-12,99	-12,19	-10,64	-4,51	3,85	14,27
C4		-12,47	-13,57	-12,15	-14,99	-12,78	-9,57	-1,14	13,4

ES 2 275 222 T3

Tabla 6 - 600°F

TABLA 6A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm³)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
9	0,9351	0,9413	0,9406	0,9408	0,9405	0,9402
10	0,9350	0,9401	0,9405	0,9400	0,9402	0,9405
11	0,9336	0,9397	0,9409	0,9371	0,9403	0,9409
12	0,9295	0,9363	0,9358	0,9415	0,9368	0,9368
13	0,9278	0,9361	0,9365	0,9364	0,9366	0,9367
14	0,932	0,9381	0,9381	0,938	0,9384	0,9381
C2		0,9171	0,9268	0,9387	0,9389	0,9391
C3	0,9195	0,9207	0,9298	0,9359	0,9359	0,9360
C4	0,9230	0,9247	0,9354	0,9357	0,9362	0,9362

TABLA 6B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
9	61,3	81,2	82,6	78,5	78,2	70,5
10	44,3	84,5	75,8	82	78,1	70,5
11	46,5	75	81,7	76,2	44,2	76,7
12	61,2	69,9	76,4	76,1	13,6	42,9
13	62,2	70,7	79,2	77,3	9,3	71
14	66,6	75,2	76,5	78,2	9,8	74,2
C2	24,9	48,4	58,6	70,1	78,3	78,2
C3	42,2	38,5	54,5	73,7	76,5	74,7
C4	36,1	30,2	20,1	38,2	8,9	67,6

ES 2 275 222 T3

TABLA 6C

% de Ductibilidad a -40°C (%)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
9	100	100	100	100	100	0
10	50	100	100	100	100	100
11	50	100	100	100	50	100
12	100	100	50	100	0	50
13	100	100	100	100	0	100
14	100	100	100	100	0	100
C2	0	50	100	100	100	100
C3	50	0	50	100	100	100
C4	0	0	0	50	0	100

TABLA 6D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
9	-16,31	-16,8	-15,8	-12,8	-2,72	28
10	-16,1	-17	-15,3	-12,9	-10,7	24,8
11	-15	-16,8	-15,6	-14,5	-11,4	22,5
12	-16,1	-17,5	-16	-14,3	-7,21	23,7
13	-16,23	-16,98	-14,65	-12,35	-6,4	29,09
14	-16,7	-17,49	-15,22	-13,04	-1,28	24,38
C2		-9,79	-9,02	-5,9	7,64	33,36
C3	-11,58	-12,19	-12,02	-6,54	3,4	18,64
C4	-12,94	-13,24	-13,95	-9,82	5,3	27,3

ES 2 275 222 T3

TABLA 7

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
5	I ₂ (g/10 min)	1,82	1,60	1,44	1,50	2,07	1,15	1,62	1,57	1,56
	I ₂₁ /I ₂	24	24	22,8	23,6	23	22,8	25,8	22,9	21,9
10	Mn x 10 ⁻³	35,4	36,2	43	39,3	36,3	47,6	42,9	41,8	43,8
	Mw x 10 ⁻³	85,2	92,8	93,8	92,1	83,5	95	91,3	91,8	90,3
	Mz x 10 ⁻³	171,4	205	186,9	181,3	164,6	189	191,1	181,9	171,6
15	MWD	2,41	2,56	2,18	2,34	2,3	2,06	2,13	2,2	2,06
	ESCR (horas)	201,5	240,3	406,8	572,6	342,4	509,8	271,5	245,3	320,5
20	Módulo Secante, 1% (MPa)	956	923	864	851	874	861	933	869	886
	Paquete A/O:									
25	A01 ^a (ppm)	243	245	254	239	237	243	271	233	20
	P1 ^b (ppm)	686	681	707	683	697	689	697	682	580
30	Estearato Zn (ppm)	339	331	336	329	318	334	335	328	317
	HA ^c (ppm)									
	P2 ^d (ppm)	2552	2692	2784	2595	2803	2746	3023	2713	2645
35	HALS ^e (ppm)	566	370	568	539	572	424	587	529	536
	Densidad (g/cm ³)	0,9439	0,9437	0,9414	0,9404	0,9402	0,9417	0,9434	0,941	0,9422
40	a A01 = fenol con impedimento estérico vendido bajo la marca comercial Irganox 1076 por Ciba Specialties									
	b P1 = fosfito vendido bajo la marca comercial Irgaphos 168 por Ciba Specialties									
45	c HA = hidroxil amina vendida bajo la marca comercial Irgastab FS042 por Ciba Specialties									
	d P2 = difosfito vendido bajo la marca comercial Dovephos S9228 por Dover Chemicals									
50	e HALS = amina con impedimento estérico vendida bajo la marca comercial Cyasorb 3346 por Cytec Industries									
	Mn = peso molecular promedio en número									
55	Mw = peso molecular promedio en peso									
	MWD = distribución de peso molecular, Mw/Mn									

60

65

ES 2 275 222 T3

Tabla 8 - 520°F

TABLA 8A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm³)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
17			0,9309	0,9389	0,9464	0,9475	0,9474	0,9472	0,9473
18			0,9281	0,9343	0,943	0,9476	0,9475	0,9476	0,9474
19			0,9249	0,9306	0,9402	0,9442	0,9447	0,945	0,9447
20			0,9231	0,9284	0,9358	0,9426	0,9447	0,9444	0,9442
21				0,9238	0,9314	0,939	0,9444	0,9448	0,9445
22			0,9256	0,9322	0,94	0,9464	0,9475	0,9473	0,9468
23			0,9264	0,93	0,9438	0,9446	0,9446	0,9446	0,9448
24			0,9246	0,93	0,9447	0,9446	0,9452	0,9454	0,9448
25			0,9192	0,9176	0,9201	0,9277	0,9452	0,9424	0,9426

TABLA 8B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
17			67,5	70	77,1	87,3	83,4	83,6	84,8
18			63,4	71,2	76,2	84,8	78,7	87,6	87,4
19			64	66,2	71,5	75	79,2	82,7	81,8
20			44,5	67	69,1	75,5	80,9	76,5	80,2
21				62,5	68,7	73,2	76	80,9	76
22			51,4	62	68,9	74,7	76,9	81,3	77,3
23			64,1	66,4	80,7	79,2	87,8	78,2	84,3
24			62,6	65,1	80,1	75,8	87,2	78,9	84,6
25			26,4	47,9	52,9	54,4	74,7	74,7	84,4

ES 2 275 222 T3

TABLA 8C

Rigidez (1% del Módulo Secante Flexante, Mpa)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
17			870	942	954	963	980	930	935
18			722	879	910	945	999	911	928
19			760	865	822	908	821	927	863
20			652	757	821	870	829	866	823
21			872	808	829	867	875	865	858
22			716	830	869	922	914	934	902
23			693	757	834	851	840	870	896
24			696	790	894	816	900	864	851
25			731	766	776	802	809	774	791

TABLA 8D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)									
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)								
	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25	27,5	30
17			-11,01	-11,45	-11,96	-11,07	-10,89	-9,53	7,33
18			-10,59	-11,36	-11,64	-10,99	-10,54	-8,55	8,33
19			-11,51	-12,53	-12,2	-12,05	-11	-9,19	7,94
20			-10,92	-12,69	-13,34	-12,55	-12,46	-10,19	2,87
21				-10,87	-11,56	-11,48	-10,17	-8,15	-1,53
22			-10,57	-11,21	-11,67	-11,3	-10,07	-8,59	4,15
23			-10,83	-12,14	-12,83	-12,54	-12,71	-10,67	7,9
24			-11,07	-11,89	-12,22	-11,51	-11,49	-11,51	1,9
25			-8,68	-8,38	-7,67	-6,02	-3,42	0,01	9,88

ES 2 275 222 T3

Tabla 9 - 600°F

TABLA 9A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm³)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
17		0,9327	0,9431	0,9483	0,9482	0,9486
18		0,928	0,9396	0,9453	0,9483	0,9482
19		0,926	0,9365	0,9453	0,9454	0,9482
20		0,928	0,9354	0,9433	0,9448	0,9454
21			0,931	0,9378	0,946	0,946
22		0,93	0,9384	0,9459	0,9482	0,948
23		0,9253	0,9386	0,9441	0,9452	0,9451
24		0,9263	0,9385	0,9439	0,9461	0,946
25		0,9184	0,919	0,9264	0,9426	0,9428

TABLA 9B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
17		74,1	78,4	87,3	87,2	85
18		71,5	78,2	93,2	88,7	84
19		60,8	78,6	76,8	88,5	82,1
20		50,2	69,4	72,8	78,3	73,4
21			68	71,5	75,9	74,5
22		54,6	69,7	74	78,4	76
23		42,8	75,7	77,6	84,8	76,3
24		58,1	78	74	86,7	74,5
25		38,1	66,5	63,4	85	77,6

ES 2 275 222 T3

TABLA 9C

Rigidez (1% del Módulo Secante Flexante, Mpa)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
17		851	922	961	947	878
18		832	872	871	930	865
19		755	813	919	829	829
20		686	775	855	856	834
21			841	785	831	860
22		784	892	945	956	909
23		656	857	879	826	849
24		721	867	911	888	885
25		723	774	753	799	780

TABLA 9D

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)						
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)					
	10	12,5	15	17,5	20	22,5
17		-11,84	-12,9	-11,68	-9,29	23,72
18		-10,86	-10,96	-11,41	-9,76	19,93
19		-11,62	-13,03	-12,33	-10,55	-11,84
20		-12,14	-12,81	-13,48	-12,11	7,81
21			-11,24	-10,89	-8,04	14,29
22		-10,6	-11,27	-11,12	-7,78	9,44
23		-11,7	-12,32	-13,85	-8,16	15,47
24		-10,99	-12,12	-12,19	-5,49	17,49
25		-8,47	-7,6	-6,38	5	14,6

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra que los módulos (de rigidez) se pueden incrementar a través de la utilización de un tercer componente combinado que tiene un peso molecular superior y una densidad superior.

Se prepararon inicialmente una serie de 10 combinados de resinas utilizando un proceso de polimerización disuelta en reactor dual. Los dos primeros componentes combinados fueron básicamente los mismos que los dos componentes combinados del Ejemplo 3 (es decir, el primer reactor, que opera a una temperatura de polimerización inferior y a una concentración superior de comonomero, se utilizó para preparar aproximadamente un 30% en peso de los combinados y este componente combinado tenía un peso molecular superior y una densidad inferior que el segundo componente combinado; y el segundo componente combinado, que comprende aproximadamente un 60% en peso de

ES 2 275 222 T3

los combinados, se produjo en el segundo reactor y tenía un peso molecular inferior y una densidad superior que el primer componente combinado). El tercer componente combinado (aproximadamente un 5% de los combinados) se produjo en el segundo reactor destacando los gradientes de temperatura y de comonomero (en concreto, una zona de temperatura inferior y una concentración inferior de octeno). El tercer componente combinado tenía un peso molecular superior y una densidad superior que el segundo componente combinado.

Cada uno de los 10 combinados de resinas (mostrados en la Tabla 10 como combinados P1 a P10) tenía una densidad dentro del estrecho intervalo de 0,942 a 0,944 g/cm³ y un índice de fluidez I₂, entre 1,68 y 1,86. El módulo secante promedio (un buen indicador de la rigidez de la pieza rotomoldeada) es de 848 mPa.

Los cuatro combinados de resinas del Ejemplo 3 tienen densidades dentro del intervalo de 0,942 a 0,944 g/cm³ de los combinados P1 a P10 (ver los combinados 17, 18, 23 y 25). El módulo flexor promedio de las combinaciones 17, 18, 23 y 25 (del Ejemplo 3) era sólo de 797 mPa (en comparación con el valor promedio de 848 mPa para los 10 combinados de este ejemplo).

Se preparó entonces un nuevo combinado de resinas utilizando el proceso de polimerización disuelta en reactor dual descrito anteriormente. Este combinado de resinas tenía un índice de fluidez I₂ de 5,33; una densidad de aproximadamente 0,940 g/cm³; un peso molecular promedio en número Mn de 27,8; un peso molecular promedio en peso Mw de 62,5; y una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2,25.

El combinado de resinas se acompañó con un paquete de aditivos que comprendían hidroxil amina, fosfito y amina con impedimento estérico (el combinado 12). Se incluye también en el combinado 12B un radical libre ácido (estearato de zinc).

Los combinados 12 y 12B se rotomoldearon a 520°F utilizando los procedimientos por lo general descritos en el Ejemplo 1. Las propiedades de las piezas resultantes se muestran en las Tablas 11A a 11E. Una vez más, ninguna de las piezas se deformó gravemente.

Las Tablas 11A a 11C incluyen también los datos comparativos a partir de las piezas moldeadas que se prepararon a la vez (utilizando las mismas condiciones) cuando los combinados P12 y P12B. Las piezas comparativas (mostradas como C3) se prepararon utilizando una resina de rotomoldeo convencional vendida bajo la marca comercial NOVA-POL TR 0535. Esta resina comparativa se produce utilizando un catalizador Zeigler Natta convencional y teniendo un índice de fluidez, I₂, de aproximadamente cinco y una densidad de aproximadamente 0,935 g/cm³.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 275 222 T3

TABLA 10

Combinados SPP											
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Índice de Fluidez I ₂ (g/10 min)	1,48	0,97	1,82	,60	1,44	1,50	2,07	1,15	1,62	1,57	1,54
Exponente de Tensión	1,25	1,25	1,27	1,28	1,24	1,26	1,25	1,25	1,30	1,24	1,23
Densidad (g/cm ³)	0,9446	0,9451	0,9439	0,9437	0,9414	0,9404	0,9402	0,9417	0,9434	0,941	0,9422
Módulo Secante Flector 1% (MPa)	810	883	806	814	747	761	714	758	806	752	762
Combinados PE2											
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	
Índice de Fluidez I ₂ (g/10 min)	1,73	1,73	1,69	1,68	1,7	1,88	1,8	1,78	1,75	1,86	
Exponente de Tensión	1,23	1,22	1,23	1,22	1,23	1,24	1,27	1,28	1,27	1,26	
Densidad (g/cm ³)	0,9433	0,9426	0,943	0,9425	0,9429	0,9429	0,9436	0,9433	0,9434	0,9429	
Módulo Secante Flector 1% (MPa)	833	867	810	867	823	800	872	861	899	849	

ES 2 275 222 T3

Tabla 11 - 520°F

TABLA 11A

Densidad de la Pieza Moldeada (g/cm³)							
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)						
		12,5	15	20	25	30	35
	P12	0,9327	0,9401	0,9413	0,9407	0,9409	0,9413
	P12B	0,9291	0,9388	0,9409	0,941	0,9413	0,9411
	C3	0,917	0,919	0,9269	0,9351	0,9357	0,9362

TABLA 11B

Resistencia al Impacto (Energía de Impacto Dynatub a -40°C, pies-libras)							
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)						
		12,5	15	20	25	30	35
	P12	66,94	79,46	84,39	86,39	80	83,44
	P12B	62,66	75,65	82,4	61,8	83,67	83,22
	C3	42,1	55,6	50,42	79,94	78,47	79,92

TABLA 11C

% de Ductibilidad a -40°C (%)							
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)						
		12,5	15	20	25	30	35
	P12	100	100	100	100	100	100
	P12B	100	100	100	100	100	100
	C3	0	50	0	100	100	100

TABLA 11D

Rigidez (1% del Módulo Secante Flexante, Mpa)							
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)						
		12,5	15	20	25	30	35
	P12	730	732	783	840	742	771
	P12B	784	826	764	782	672	755
	C3	614	608	595	585	517	557

ES 2 275 222 T3

TABLA 11E

Color (Índice de Amarilleamiento Medido en el Interior de la Pieza)							
Combinación	Tiempo de Horno (minutos)						
		12,5	15	20	25	30	35
P12	-14,55	-15,4	-14,5	-12,33	-4,35	0,8	
P12B	-13,82	-15,51	-14,62	-13,95	-7,61	0,6	
C3	-11,68	-11,94	-12,32	-4	4,62	10,63	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso de rotomoldeo que comprende (i) preparar una combinación de polímeros que comprende un conjunto de componentes combinados de copolímeros de etileno lineales termoplásticos en el que cada componente combinado tiene una distribución de comonomeros homogéneos y una distribución de peso molecular, Mw/Mn, menor que 3, en el que dicha combinación de polímeros tiene una distribución global de peso molecular, Mw/Mn, menor o igual a aproximadamente 3 y una densidad de 0,930 g/cm³ hasta 0,950 g/cm³; y en el que dicha combinación de polímero comprende: a) un primer componente combinado que tiene una densidad de 0,935 hasta 0,950 g/cm³; y b) al menos un segundo componente combinado que tiene un peso molecular superior y una densidad inferior que el primer componente combinado y (ii) someter dicha combinación de polímeros al moldeo rotacional.

15 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que dicha combinación de polímero se **caracteriza** por tener una densidad de 0,935 g/cm³ hasta 0,945 g/cm³ y un índice de fluidez, I₂, de 1 hasta 7 gramos por cada 10 minutos.

3. Proceso según la reivindicación 1, en el que dicha combinación de polímero incluye además al menos un tercer componente combinado que tiene un peso molecular superior y una densidad superior que el mencionado primer componente combinado.

20 4. Proceso según la reivindicación 3 en el que dicha combinación comprende, basado en el 100% en peso de dichos componentes combinados:

i) del 35 al 65% en peso de dicho primer componente combinado;

25 ii) del 35 al 65% en peso de dicho al menos un segundo componente combinado; y

iii) del 2 al 10% en peso de dicho al menos un tercer componente combinado.

30 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el dicho moldeo rotacional se realiza a una temperatura entre 250°C y 400°C.

35

40

45

50

55

60

65