(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 230 275**

(51) Int. Cl.[7]: **C08J 3/20,** C08K 5/00
C08K 5/134, C08K 5/52
C08K 5/34, C08K 5/098
C08L 23/02

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01907891 .4**
(86) Fecha de presentación: **21.02.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1261660**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.12.2002**

(54) Título: **Procedimiento para adición de aditivos a partículas de polímero.**

(30) Prioridad: **21.02.2000 GB 0004043**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **01.05.2005**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **01.05.2005**

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

(72) Inventor/es: **Fatnes, Anne, Marie;**
Oysaed, Harry;
Frohaug, Astrid;
Jamtvedt, Svein y
Hoffmann, Kurt

(74) Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

ES 2 230 275 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 para adición de aditivos a partículas de polímero.

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de productos de polímero de poliolefina, moldeados, en particular al moldeo de un material polimérico en forma de partículas por técnicas de moldeo por rotación y al material polimérico en forma de partículas y a los productos poliméricos moldeados. Estos productos se pueden usar en la industria de la alimentación.

El moldeo por rotación es una técnica de moldeo de polímeros que es particularmente adecuada para la producción de productos poliméricos grandes, especialmente envases. Es bastante diferente de otras técnicas de moldeo convencionales tales como moldeo por inyección o moldeo por soplado. Se carga un molde con polvo de polímero, se cierra y se pone en una estufa donde se rota de manera que se distribuya el polvo de polímero sobre la superficie del molde. Una vez que se ha fundido el polímero y se ha formado un recubrimiento en la superficie del molde, se deja enfriar el molde. Se describe moldeo por rotación, por ejemplo, por Oliveira *et al*., en J. Materials Sci. 31: 2.227-2.240 (1.996), Bawiskar *et al* en Polymer Engineering and Science 34: 815-820 (1.994) y Bruins, "Basic Principles of Rotational Moulding", Gordon and Breach, NY, 1.971.

El polvo de polímero de poliolefina usado en moldeo por rotación, por ejemplo, un polipropileno o más en general un polietileno, requiere la presencia de estabilizantes, incluyendo estabilizantes UV, para evitar la degradación entre el tiempo en que se produce el polímero y cuando está moldeado. Los estabilizantes también son vitales para evitar la degradación durante el procedimiento de rotomoldeo y en el artículo rotomoldeado final. La adición de estabilizante a las partículas poliméricas se consigue normalmente mezclando polímero y estabilizantes en un mezclador-extrusora que ejerce fuerza de cizallamiento para mezclar los componentes y fundir el polímero. La mezcla extruida se muele después para producir un polvo de moldeo de tamaño de partícula apropiado. Tal procedimiento sin embargo consume mucha energía y puede tener lugar contaminación cruzada.

Un camino alternativo para producir el polvo de moldeo estabilizado podía haber parecido ser, por lo tanto, mezclar simplemente los estabilizantes con un material en forma de partículas, polimérico, olefínico, que ya tuviera el tamaño de partícula apropiado para moldeo por rotación, por ejemplo, por pulverización de estabilizantes líquidos o soluciones de estabilizante en el material en forma de partículas polimérico y/o por la mezcla simplemente de estabilizantes en forma de partículas, en el material en forma de partículas, polimérico. Esto, sin embargo, ha dado como resultado hasta ahora depósitos inaceptables del estabilizante UV en la superficie del molde usado en moldeo por rotación.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que se puede emplear una mezcla particular de aditivos en la aditivación de masa fundida, sin depósitos inaceptables del estabilizante UV en la superficie del molde usado en el moldeo por rotación que se está formando. Estas mezclas deben ser muy homogéneas y sin desear estar limitados por la teoría, se prevé que las mezclas descritas a continuación tienen mayor solubilidad y compatibilidad con polímeros tales como polietileno, permitiendo sorprendentemente, por lo tanto, rotomoldeo directo del polvo de polímero sin formación de depósitos.

Por lo tanto, desde el punto de vista de un aspecto la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polvo de moldeo, polimérico, para moldeo por rotación, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) obtener una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm;

(ii) calentar una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico seleccionado preferiblemente de: [3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo] (por ejemplo, Irganox 1.076™) o [tetrakis-(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritilo] (por ejemplo, Irganox 1.010™);

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico, seleccionado preferiblemente de: [éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso] (por ejemplo, Irgafos 38™), [fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo)] (por ejemplo, Irgafos 168™), fosfato de tris-nonilfenilo, [difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno] (por ejemplo, Irgafos P-EPQ™) o [éster del ácido fosforoso de butiletil-propanodiol cíclico y 2,4,6-tri-terc-butilfenilo] (por ejemplo, Ultranox 641™);

C) al menos un estabilizante UV seleccionado de: [polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina] (por ejemplo, Chimassorb 2.020™), [poli((6-morfolino-s-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen(2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil)imino))] (por ejemplo, Cyasorb UV 3.346™) y [poli((6-((1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodiil-((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))] (por ejemplo, Chimassorb 944™);

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

preferiblemente en una atmósfera inerte, a una temperatura de, entre 20 y 200ºC;

(iii) depositar la mezcla sobre dichas partículas de polímero de poliolefina y opcionalmente

(iv) mezclar un estearato de metal a las partículas de polímero de poliolefina resultantes, si no estaba presente componente E en dicha mezcla.

Desde el punto de vista de otro aspecto, la invención proporciona un polvo de moldeo polimérico para moldeo por rotación obtenible por un procedimiento como se describió anteriormente.

Desde el punto de vista de aún otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un artículo polimérico moldeado, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) obtener una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm;

(ii) calentar una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico;

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico;

C) al menos un estabilizante UV;

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

a una temperatura de, entre 20 y 200ºC;

(iii) depositar la mezcla sobre dichas partículas de polímero de poliolefina; opcionalmente

(iv) mezclar un estearato de metal a las partículas de polímero de poliolefina resultantes, si no estaba presente componente E en dicha mezcla;

(v) rotomoldear dichas partículas.

Desde el punto de vista de aún un aspecto adicional, la invención proporciona artículos poliméricos moldeados obtenibles por un procedimiento en que se rotomoldea un polvo de moldeo polimérico de la invención.

Desde el punto de vista de otro aspecto, la invención proporciona uso de una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partículas de 1 a 2.000 μm recubiertas con una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico;

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico;

C) al menos un estabilizante UV;

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

en rotomoldeo.

Los componentes A a D y opcionalmente E, se pueden mezclar en cualquier recipiente oportuno pero se mezclan preferiblemente en un mezclador discontinuo o continuo para asegurar que tiene lugar excelente mezclamiento. Los aparatos de mezclamiento adecuados incluyen mezcladores: Forberg, Idecon y Lodige. La mezcla de componentes está preferiblemente en el estado líquido, a 100ºC, por ejemplo, fundida o en solución, y se pulveriza preferiblemente sobre el polvo de polímero a, entre 100ºC y 200ºC. En este procedimiento se prefiere que la composición de estabilizante, líquida, que comprende los componentes A a D y opcionalmente E, se caliente a una temperatura en el intervalo de 90 a 140ºC, más preferiblemente 100 a 130ºC.

El polvo polimérico en que se deposita la mezcla, por ejemplo, debería ser pulverizado preferiblemente a una temperatura de, entre 20 y 80ºC, por ejemplo, 60ºC o 75ºC y preferiblemente debería estar circulando en un mezclador a medida que tiene lugar la pulverización. Esto asegura distribución uniforme de la solución de estabilización, líquida,

sobre las partículas de polímero. La pulverización puede ser directa, por ejemplo, por una boquilla de pulverización precalentada o indirecta, por ejemplo, dirigiendo un flujo de líquido en un difusor. La mezcla de componentes A a D y opcionalmente E, debe ser un líquido cuando tiene lugar la pulverización.

La atmósfera inerte se puede proporcionar por un gas inerte convencional tal como un gas noble o preferiblemente nitrógeno.

El polvo de moldeo usado de acuerdo con la invención se puede obtener por cualquier método oportuno pero debe tener un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm. Preferiblemente, las partículas poliméricas tienen un tamaño medio de partícula polimérica (por ejemplo, cuando se determina usando un analizador de tamaño de partícula tal como un analizador Malvern) de 50 a 1.000 μm, especialmente 100 a 500 μm. La distribución de tamaño de partícula es preferiblemente de manera que:

D (v; 0,5) sea entre 100 y 500 μm.

D (v; 0,1) sea entre 50 y 300 μm.

D (v; 0,9) sea entre 300 y 1.000 μm

siendo lo más preferiblemente D (v; 0,5) entre 200 y 400 μm, siendo D (v; 0,1) entre 100 y 200 μm y siendo D (v; 0,9) entre 400 y 600 μm.

(D (v; 0,5) quiere decir el diámetro de partícula por debajo del cual se incluye el 50% en volumen de las partículas; similarmente D (v; 0,1) es el diámetro de partícula por debajo del cual se incluye el 10% en volumen de las partículas). Esta elección de tamaño y uniformidad de partícula asegura uniformidad en el producto moldeado por rotación, resultante

Se pueden obtener partículas poliméricas de un tamaño adecuado por métodos tales como: trituración, extrusión y peletización o simplemente sintetizando partículas poliméricas con un tamaño de partícula adecuado, directamente.

Para polímeros de poliolefina diferentes, los tamaños de partícula óptimos diferirán ligeramente. Sin embargo, por medio de ejemplo para polietilenos con CPMF2 1 a 40 y densidades 920 a 950 kg/m^3, el tamaño de partícula óptimo será, en general, 100 a 600 μm. En el caso de que el tamaño de partícula sea demasiado grande, las características de fusión en moldeo por rotación serán deficientes conduciendo a productos moldeados mecánicamente defectuosos. Por otra parte, en el caso de que el tamaño de partícula sea demasiado pequeño el polvo tendrá características de flujo deficientes y no se distribuirá uniformemente en el molde.

Los polímeros usados tendrán preferiblemente una distribución de pesos moleculares estrecha, Mp/Mn, para asegurar un punto de fusión relativamente brusco y por lo tanto distribución uniforme en el molde. Los valores de Mp/Mn se encuentran preferiblemente en el intervalo 2 a 10, más especialmente 2 a 5. Preferiblemente, los polímeros deberían tener un punto de fusión de 100 a 180ºC, más preferiblemente 120 a 130ºC, con un intervalo de fusión menor que 20ºC.

El material en forma de partículas de polímero de poliolefina tiene preferiblemente una estructura molecular muy homogénea, vista como un estrecho intervalo de fusión en la curva obtenida por calorimetría diferencial de barrido y como una estructura de cristal muy uniforme en estudios micrográficos. Esto asegura que el polvo funda uniformemente y que la homogeneidad del producto moldeado sea alta.

Para asegurar que se pueden cargar los moldes usados en moldeo por rotación, con suficiente polímero para producir artículos moldeados con espesores de pared adecuados, es deseable también que el polvo de moldeo tenga una densidad volumétrica de, al menos 300 kg/m^3, más preferiblemente al menos 330 kg/m^3, por ejemplo, 330 a 500 kg/m^3, más en particular 450 a 490 kg/m^3.

La densidad del polímero está oportunamente en el intervalo 800 a 1.000 kg/m^3, en particular 850 a 950 kg/m^3. Para polietileno, la densidad es preferiblemente 920 a 950 kg/m^3, más preferiblemente 930 a 940 kg/m^3. Para polipropilenos, la densidad es preferiblemente 880 a 950 kg/m^3, más preferiblemente 890 a 910 kg/m^3.

El polímero tiene preferiblemente un caudal de producción de masa fundida, CPMF2, de 1 a 30 g/10 min., más preferiblemente 2 a 20 g/10 min. Para polietilenos, el CPMF2 es preferiblemente 2 a 10 g/10 min., más preferiblemente 5 a 7,5 g/10 min. Para polipropilenos, el CPMF2 es preferiblemente 10 a 20 g/10 min., más preferiblemente 12 a 18 g/10 min.

El polvo de moldeo polimérico tiene preferiblemente un flujo seco de 10 a 40 s/100 g, más preferiblemente 15 a 30 s/100 g.

Los polímeros usados de acuerdo con la invención son preferiblemente homopolímeros o copolímeros de α-olefinas, en particular polímeros que proceden de una α-olefina C2-4, en particular propileno y más particular etileno, opcionalmente junto con uno o más comonómeros, por ejemplo, seleccionados de mono o dienos tales como mono

o dienos C2-14, en particular α-olefinas C2-8. Preferiblemente, al menos 50% en peso de la estructura polimérica procede de una α-olefina C2-4.

Tales polímeros se pueden preparar por técnicas de polimerización de olefinas convencionales, por ejemplo, usando catalizadores de Ziegler Natta o de metaloceno o catalizadores de cromo y procedimientos de polimerización tal como procedimiento en fase gaseosa, en suspensión acuosa y en solución, especialmente procedimientos en suspensión acuosa. Típicamente se pueden usar reactores de fase gaseosa, de circulación y de tanque. Sin embargo, se ha encontrado que se pueden preparar fácilmente partículas de polímero de poliolefina de tamaño apropiado, para la preparación del polvo de moldeo, usando catalizadores soportados, en particular catalizadores que comprenden materiales en forma de partículas, porosos, cargados con el catalizador, por ejemplo, el producto de reacción de un metaloceno y un aluminoxano.

Tales catalizadores soportados se pueden preparar, por ejemplo, formando una suspensión acuosa de soporte en forma de partículas, metaloceno, aluminoxano y disolvente, drenando el disolvente en exceso, enjuagando el metaloceno/aluminoxano en exceso y secando. Tales técnicas de preparación de soporte de catalizador se conocen en la técnica.

El material de soporte de catalizador usado para llevar un catalizador de polimerización de olefinas es oportunamente un material inorgánico u orgánico, por ejemplo, un óxido inorgánico tal como: sílice, alúmina o circonia o un haluro inorgánico tal como cloruro de magnesio o un polímero tal como un acrilato o metacrilato. Preferiblemente, el material de soporte, si es inorgánico, se somete a un tratamiento por calor (calcinación) antes de la impregnación del catalizador, por ejemplo, por un periodo de tratamiento por calor en una atmósfera no reductora (por ejemplo, que contiene oxígeno), seca, tal como aire a una temperatura de, al menos 200ºC, preferiblemente al menos 400ºC y especialmente preferiblemente al menos 600ºC, durante un periodo de 0,5 a 50 horas, por ejemplo, 2 a 30 horas, preferiblemente 10 a 20 horas. El material de soporte antes de la calcinación tiene oportunamente una superficie específica de 20 a 500 ml/g (método BET), una porosidad de 0,2 a 3,5 ml/g y un tamaño medio de partícula de 10 a 200 μm.

El catalizador con que se impregna el material de soporte puede ser cualquier catalizador de polimerización aunque preferiblemente será un catalizador de Ziegler Natta (es decir, la combinación de un compuesto de metal de transición (por ejemplo, Ti, V o Cr) y un compuesto de aluminio), un catalizador de pirazolilo (por ejemplo, como se describe en la patente WO 97/17.379, la patente de EE.UU. A-4.808.680, la patente europea A-482.934, la patente de EE.UU. A-5.312.394 o la patente europea A-617.052) o un catalizador de metaloceno.

Se conocen ejemplos de catalizadores adecuados de: la patente europea A-206.794, la patente europea A-22.595, la patente europea A-420.436, la patente europea A-347.128, la patente europea A-551.277, la patente europea A-648.230, la patente mundial WO 94/03.506, la patente mundial WO 96/28.479, la patente de EE.UU. A-5.057.475, la patente europea A-672.688, la patente europea A-368.644, la patente europea A-491.842, la patente europea A-614.468, la patente europea A-705.281, la patente mundial WO 93/19.103, la patente mundial WO 95/07.939, la patente mundial WO 97/29.134, la patente mundial WO 98/02.470, la patente mundial WO 95/12.622, la patente de EE.UU. A-5.086.135, la patente de EE.UU. A-5.455.214, la patente mundial WO 97/32.707, la patente europea A-519.237, la patente europea A-518.092, la patente europea A-444.474, la patente europea A-416.815, la patente europea A-62.979, la patente europea A-284.708, la patente europea A-354.893, la patente europea A-567.952 y la patente europea A-661.300.

Para catalizadores a base de metaloceno, el metal catalíticamente eficaz es preferiblemente un metal de transición o un lantánido, especialmente un metal del grupo 4, 5 ó 6, por ejemplo, Ti, Zr o Hf. Tales metalocenos incluyen un ligando de enlace η, por ejemplo, un ligando de ciclopentadienilo homo o heterocíclico, opcionalmente fusionado, opcionalmente sustituido, preferiblemente con 1, 2 ó 3 grupos de enlace η, coordinando el metal (la terminología metaloceno se usa con frecuencia para indicar complejos en que se coordina un metal por grupos de enlace η - aquí, sin embargo, se usa en su sentido más amplio para cubrir complejos en que el metal está coordinado por uno o más grupos de enlace η, es decir, grupos que usan sus orbitales π para complejar el metal). Los ejemplos de tales ligandos de enlace η incluyen ligandos de: ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y octahidrofluorenilo y dímeros de puente en que están unidos tales ligandos η, por ejemplo, vía una cadena de 1, 2, 3 ó 4 átomos (por ejemplo, conteniendo átomos de cadena de C, N, O, S, Si o P- por ejemplo, un grupo etileno o Si(CH3)2), a un ligando η tal, adicional.

Por lo tanto, por medio de ejemplo, el catalizador de metaloceno puede ser de fórmula I:

$$(CpR'k)mMRnXq \qquad (I)$$

donde Cp es un ligando η de ciclopentadienilo homo o heterocíclico, fusionado o no fusionado;

R' es un grupo: hidrocarbilo, hidrocarbiloxi, hidrocarbilsililoxi o hidrocarbilgermiloxi que contiene 1 a 20 átomos de carbono o un R' es un grupo que forma puente a un ligando η de ciclopentadienilo, homo o heterocíclico, fusionado o no fusionado, adicional, proporcionando preferiblemente el grupo que forma puente una cadena de 1, 2, 3 ó 4 átomos entre los grupos cíclicos, por ejemplo con átomos de cadena de C, N, O, S, P o Si, especialmente C y/o Si, por ejemplo un grupo etileno;

k es cero o un número entero que tiene un valor de 1, 2, 3, 4 ó 5;

M es un metal del grupo 4, 5 ó 6;

X es un átomo de halógeno;

R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que contiene 1 a 20 átomos de carbono;

m es el número entero 1, 2 ó 3;

n y q son cero o números enteros 1, 2 ó 3; y

la suma de m, n y q corresponde al grado de coordinación posible para M en el estado de oxidación en que existe.

Preferiblemente, el metaloceno contiene al menos un grupo Cp distinto de ciclopentadienilo no sustituido, es decir, preferiblemente el metaloceno es un "metaloceno sustituido".

Particularmente, preferiblemente el metaloceno es un bis-indenilmetaloceno con puente.

Se conocen muchos catalizadores de metaloceno, por ejemplo, como se describe en las publicaciones de patente mencionadas anteriormente y las publicaciones de patente de: Exxon, Mobil, BASF, DOW, Fina, Hoechst y Borealis, por ejemplo, la patente europea A-206.749, etc.

Los ejemplos típicos de metalocenos adecuados incluyen lo siguiente:

ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, pentametilciclobutadienilo, metilciclopentadienilo, 1,3-dimetilciclopentadienilo, isopropilciclopentadienilo, 1,3-diisopropilciclopentadienilo, n-butilciclopentadienilo, 1,3-di-n-butilciclopentadienilo, terc-butilciclopentadienilo, 1,3-di-terc-butilciclopentadienilo, trimetilsililciclopentadienilo, 1,3-di-trimetilsililciclopentadienilo, bencilciclopentadienilo, 1,3-dibencilciclopentadienilo, fenilciclopentadienilo, 1,3-difenilciclopentadienilo, naftilciclopentadienilo, 1,3-dinaftilciclopentadienilo, 1-metilindenilo, 1,3,4-trimetilciclopentadienilo, 1-isopropilindenilo, 1,3,4-triisopropilciclopentadienilo, 1-n-butilindenilo, 1,3,4-tri-n-butilciclopentadienilo, 1-terc-butilindenilo, 1,3,4-tri-terc-butilciclopentadienilo, 1-trimetilsililindenilo, 1,3,4-tri-trimetilsililciclopentadienilo, 1-bencilindenilo, 1,3,4-tribencilciclopentadienilo, 1-fenilindenilo, 1,3,4-trifenilciclopentadienilo, 1-naftilindenilo, 1,3,4-trinaftilciclopentadienilo, 1,4-dimetilindenilo, 1,4-diisopropilindenilo, 1,4-di-n-butilindenilo, 1,4-di-terc-butilindenilo, 1,4-di-trimetilsililindenilo, 1,4-dibencilindenilo, 1,4-difenilindenilo, 1,4-dinaftilindenilo, metilfluorenilo, isopropilfluorenilo, n-butilfluorenilo, terc-butilfluorenilo, trimetilsililfluorenilo, bencilfluorenilo, fenilfluorenilo, naftilfluorenilo, 5,8-dimetilfluorenilo, 5,8-diisopropilfluorenilo, 5,8-di-n-butilfluorenilo, 5,8-di-terc-butilfluorenilo, 5,8-ditrimetilsililfluorenilo, 5,8-di-bencilfluorenilo, 5,8-difenilfluorenilo y 5,8-dinaftilfluorenilo.

Los catalizadores pueden requerir el uso de un catalizador conjunto o activador de catalizador. Se prefieren como catalizadores conjuntos compuestos de boro y más preferiblemente aluminoxanos, en particular los aluminoxanos alquílicos C1-10 y lo más particularmente metilaluminoxano (MAO).

Tales aluminoxanos se pueden usar como el único catalizador conjunto o alternativamente se pueden usar junto con otros catalizadores conjuntos. Por lo tanto, se pueden usar además o además de aluminoxanos, otros activadores de catalizador formadores de complejo de catión. Con respecto a esto, se puede hacer mención de los compuestos de plata y boro conocidos en la técnica. Lo que se requiere de tales activadores es que deberían reaccionar con el complejo de metaloceno o de pirazolilo para producir un catión organometálico y un anión no de coordinación (véase por ejemplo la discusión sobre aniones no de coordinación J- en la patente europea A-617.052 (Asahi)).

Se describen catalizadores conjuntos de aluminoxano por Hoechst en la patente WO 94/28.034. Estos son oligómeros lineales o cíclicos que tienen hasta 40, preferiblemente 3 a 20, unidades repetitivas de -[Al(R")O]- (donde R" es: hidrógeno, alquilo C1-10 (preferiblemente metilo) o arilo C6-18 o mezclas de los mismos).

En el caso de que se use un catalizador conjunto, se puede usar independientemente pero más preferiblemente se carga también en el material de soporte poroso. En este caso, se prefiere permitir que reaccionen el catalizador y el catalizador conjunto, en una fase líquida y cargar el producto de reacción en el soporte.

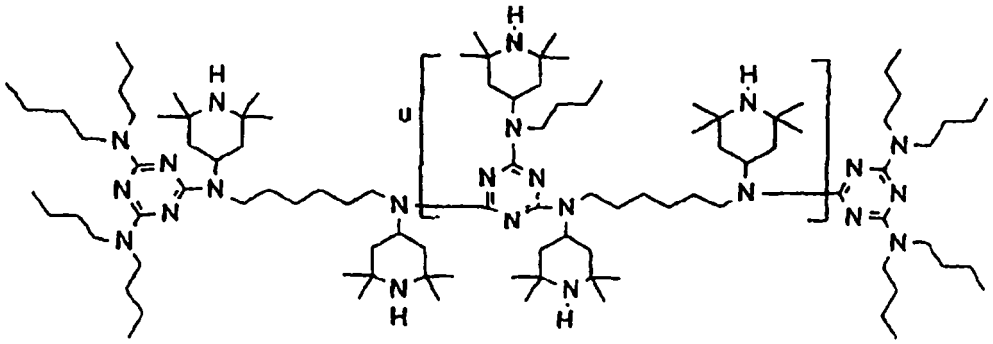
Se pueden preparar partículas poliméricas particularmente preferidas si se sigue el procedimiento descrito en la patente WO 00/22.011. Por lo tanto, si se impregna un soporte de material en forma de partículas, poroso, mecánicamente fluidizado, con un catalizador adecuado y un catalizador conjunto y el(los) monómero(s) se polimeriza(n), se obtienen partículas poliméricas ideales para rotomoldeo.

El estabilizante UV o mezcla de estabilizantes usados en la presente invención debería ser compatible con el polímero, debería tener un punto de fusión relativamente bajo y/o buena compatibilidad con la mezcla de aditivo. Por lo tanto, se prefieren estabilizantes UV que sean solubles o parcialmente solubles en el polímero (por ejemplo, polietileno). También se prefiere si los estabilizantes UV están homologados para uso en poliolefinas en contacto con alimentos. Los estabilizantes UV preferidos son estabilizantes ligeros de amina impedida de alto peso molecular, por

ejemplo, los que tienen un peso molecular de 1.500 a 4.000, preferiblemente 2.000 a 3.000.

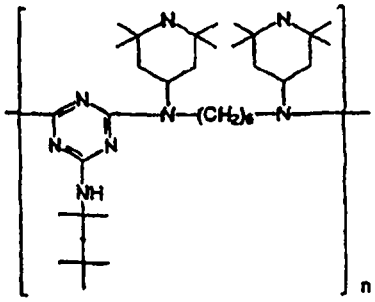
Los estabilizantes UV adecuados, particulares, por lo tanto, incluyen: [polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina] (por ejemplo, Chimassorb 2.020), poli((6-morfolino-s-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))] (por ejemplo, Cyasorb UV 3.346) o poli((6-((1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodiil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))] (por ejemplo, Chimassorb 944). También son de uso como estabilizantes UV: Cyasorb 4.042™ o Cyasorb 4.611™, ambos disponibles de Cytec.

Especialmente, preferiblemente, el estabilizante UV es: [polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina]. Las estructuras de la mayoría de estos estabilizantes se ilustran en el esquema a continuación.



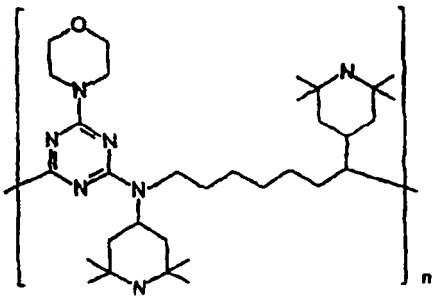
CAS-no. 192268-64-7

Nombre: Polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con, N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina.



CAS-no. 71878-19-8

Nombre: Poli((6-((1,1,3,3,-tetrametilbutil)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodiil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))-



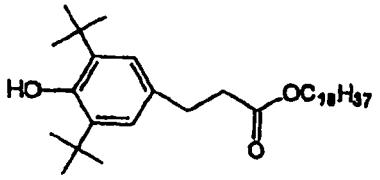
CAS-no. 82451-48-7

Nombre: Poli((6-morfolino-s-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)).

Chimassorb 2.020 y Chimassorb 944 están disponibles de Ciba Specialty Chemicals. Cyasorb 3.346 está disponible de Cytec o de Everlight (Taiwan) donde se vende bajo el nombre comercial Eversorb 92. Cyasorb 4.042 y Cyasorb 4.611 están disponibles de Cytec.

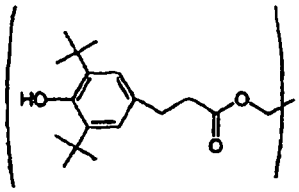
Además del estabilizante UV, el polvo de moldeo polimérico, usado de acuerdo con la invención, tiene materiales capaces de inhibir la degradación del polímero de poliolefina, es decir, antioxidantes y antiácidos.

El antioxidante fenólico debería estar homologado para uso en poliolefinas en contacto con alimentos y es preferiblemente: [3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo] (por ejemplo, Irganox 1.076) o [tetrakis-(3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo] (por ejemplo, Irganox 1.010). También es posible emplear una mezcla de estos compuestos. Irganox 1.010 e Irganox 1.076 están disponibles de Ciba Specialty Chemicals. Great Lakes Chemicals también vende estos compuestos en el caso de que se vendan bajo los nombres comerciales Alkanox 20 y Alkanox 240, respectivamente. El antioxidante fenólico es lo más preferiblemente [3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo]. Las estructuras de estos compuestos se ilustran a continuación.



CAS-no. 2082-79-3

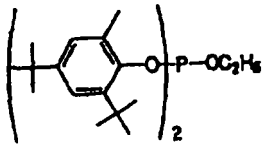
Nombre: 3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo



CAS-no. 6683-19-8

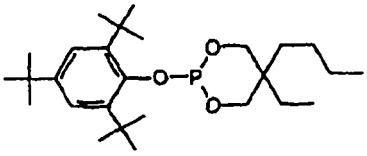
Nombre: tetrakis-(3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo

El antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico, debería estar homologado para uso en poliolefinas en contacto con alimentos y puede ser: [éster etílico del ácido bis-(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso] (por ejemplo, Irgafos 38), fosfito de tris-nonilfenilo, [fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo)] (por ejemplo, Irgafos 168), [difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno] (por ejemplo, Irgafos P-EPQ) o [éster del ácido fosforoso de butiletilpropanodiol cíclico y 2,4,6-tri-terc-butilfenilo] (por ejemplo, Ultranox 641). La serie Irgafos está disponible de Ciba Specialty Chemicals y Ultranox 641 está disponible de GE Specialty Chemicals. Difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno también se vende bajo los nombres comerciales Alkanox 24-44 por Great Lakes Chemicals y Sandostab P-EPQ por Clariant. Se prefieren Irgafos 38, Irgafos P-EPQ y Ultranox 641. Es especialmente preferido el antioxidante de fosfito, orgánico, éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso. Se ilustran estructuras de estos compuestos a continuación.



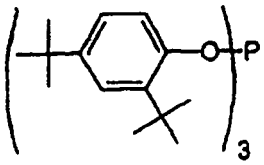
CAS-no. 14560-60-8

Nombre: Éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso



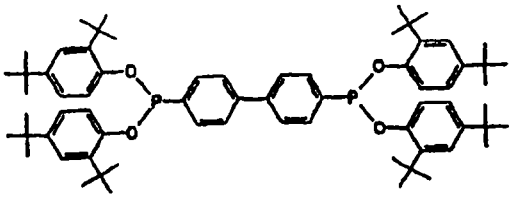
CAS-no. 161717-32-4

Nombre: Éster del ácido fosforoso de butiletilpropanodiol cíclico y 2,4,6-tri-terc-butilfenilo



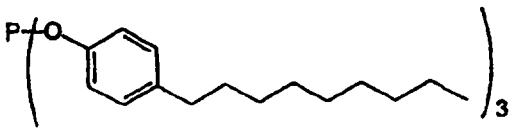
CAS-no. 31570-04-4

Nombre: Fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo)



CAS-no. 38613-77-3
119345-01-6

Nombre: Difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno



CAS-no. 26523-78-4

Nombre: Fosfito de tris-nonilfenilo

Los ejemplos de antiácidos incluyen estearatos de metal, lo más preferiblemente estearato de Zn o estearato de Ca. El estearato se puede mezclar a las partículas de polímero recubiertas como un polvo fino o se puede depositar sobre el polvo de polímero como parte de la mezcla de aditivo.

Son diluyentes adecuados: aceite de parafina, aceite de silicona, ceras, por ejemplo, cera de polietileno, aceite de soja epoxidado, agentes antiestáticos, éster monocarboxílico de glicerilo y N,N-bis-(2-hidroxietil)dodecanamida. Especialmente, preferiblemente, el diluyente es aceite de parafina o N,N-bis(2-hidroxietil)dodecanamida. Se cree que N,N-bis-(2-hidroxietil)dodecanamida actúa no sólo como un diluyente sino también como un agente antiestático que puede ser beneficioso para rotomoldeo y en artículos rotomoldeados. El uso de N,N-bis-(2-hidroxietil)dodecanamida también puede mejorar el acabado superficial.

El polvo de moldeo de polímero debería comprender preferiblemente: 0,01 a 0,5% en peso, por ejemplo, 0,1 a 0,2% en peso de antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico; 0,01 a 0,5% en peso, por ejemplo, 0,1 a 0,3% en peso de antioxidante fenólico; 0,01 a 2% en peso, por ejemplo 0,1 a 1% en peso de estabilizante UV; 0,01 a 0,05% en peso, por ejemplo, 0,1 a 0,3% en peso de estearato de metal y 0,02 a 3% en peso, por ejemplo, 0,1 a 1% en peso de diluyente.

Además del (de los) estabilizante(s), el polvo de moldeo puede contener con otros aditivos, por ejemplo, lubricantes, agentes antiempañantes, agentes antiestáticos, agentes de clarificación, agentes de nucleación, agentes formadores de burbujas, plastificantes, agentes retardantes de llama, etc. En el caso de que los artículos rotomoldeados preparados usando el polvo de polímero moldeado sean para uso en la industria de la alimentación, preferiblemente todos los ingredientes en el polvo de rotomoldeo serán de un grado homologado para propósitos de contacto con alimentos.

El moldeo por rotación que usa el polvo de moldeo de la invención se puede llevar a cabo tradicionalmente, por ejemplo, usando un aparato de rotomoldeo comercialmente disponible. La temperatura de la estufa y el tiempo

de endurecimiento de la estufa se pueden seleccionar de acuerdo con las características de fusión del polímero y el espesor del artículo que se está produciendo.

El polvo de moldeo de polímero de la invención se puede emplear como el único componente de rotomoldeo de polímero o se puede combinar con otros polímeros.

La invención se ilustra además por los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

El polvo de polietileno (densidad volumétrica 460 a 480 kg/m^3, CPMF2 5,9 a 6,8 g/10 min., y distribución de tamaño de partícula: 0% máx. de 600 μm, 5% máx. de 500 μm, 5-30% máx. de 425 μm, 20-40% máx. de 300 μm, 15-35% máx. de 212 μm, 8-20% máx. de 150 μm, 10% máx. <150 μm) se obtiene por polimerización catalizada de metaloceno de etileno con 1-hexeno como comonómero.

Ejemplo 2

Polvo de PE del Ejemplo 1	= 10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2.020	17 g
Aceite de parafina blanco Ondina 941™	38 g
Estearato de Cinc	18 g

Se calentaron Irganox 1.076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2.020 (17 g) junto con aceite de parafina Ondina 941 (38 g, disponible de la Shell Oil Company) a 100-130ºC, en una atmósfera de nitrógeno. En un mezclador de lecho mecánicamente fluidizado, por ejemplo, un mezclador Forberg, se pulverizaron los aditivos calientes sobre un polvo de polietileno de circulación, preparado como se describe en el Ejemplo 1, teniendo el polvo una temperatura de 60ºC. Se añadió polvo de estearato de cinc y se mezcló la mezcla durante otros cinco minutos.

Ejemplo 3

Moldeo por rotación

El polvo de moldeo del Ejemplo 2 se moldeó usando una máquina de rotomoldeo Rotospeed E-60 Express. No hubo depósito de estabilizante UV en el molde (inspección visual del molde y análisis FT-IR) y los productos moldeados tenían resistencia al impacto y estabilidad al UV satisfactorias.

La máquina de rotomoldeo fue una máquina de lanzadera con un brazo acodado, provista de un quemador de gas propano de 44 kw, un ventilador de circulación de 10.000 CFM (283 m^3/min), un ventilador de escape de 750 CFM (21 m^3/min) y dos ventiladores de enfriamiento de aire forzado de 3.350 CFM (95 m^3/min). La temperatura de la estufa usada fue 280ºC con un tiempo en estufa de 14 minutos y un tiempo de enfriamiento de 16 minutos.

El molde usado fue un molde en caja de aluminio de aproximadamente 7,4 litros de volumen. La relación de rotación fue 9:1,4 y las velocidades de rotación fueron 9/mm y 1,4/min. La carga de polvo de moldeo fue 700 g dando un espesor de pared de aproximadamente 4 mm.

No se pudieron descubrir depósitos en el molde incluso después de 10 moldeos sucesivos.

Los artículos rotomoldeados preparados como en el Ejemplo 3, se compararon a un polvo de rotomoldeo convencional (RM8343 de Borealis). El caudal de producción de la masa fundida y las propiedades de impacto fueron comparables.

Se almacenó polvo de polímero con aditivos a 23ºC y 50% humedad y 50ºC y 95% de humedad, respectivamente, durante 150 días. El análisis de aditivos mostró que la estabilidad hidrolítica era buena (no reacción, no hidrólisis de aditivos). El caudal de producción de la masa fundida del polvo no cambió.

Ejemplo 4

Polvo de PE del Ejemplo 1	10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2.020	17 g
Aceite de parafina blanco Ondina 941	38 g
Estearato de Cinc	18 g

Se calentaron Irganox 1.076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2.020 (17 g), estearato de cinc (18 g) junto con aceite de parafina Ondina 941 (38 g, disponible de la Shell Oil Company), a 120-140ºC, en una atmósfera de nitrógeno. En un mezclador de lecho mecánicamente fluidizado, por ejemplo, un mezclador Forberg, se pulverizaron los aditivos calientes en un polvo de polietileno de circulación preparado como se describe en el Ejemplo 1, teniendo el polvo una temperatura de 60ºC. La mezcla se mezcló durante otros cinco minutos.

Ejemplo 5

Influencia del estabilizador UV en las propiedades del artículo rotomoldeado

Polvo de PE del Ejemplo 1	10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g - (600 ppm)
Irgafos 38	12 g - (1.200 ppm)
Estabilizante UV	20 g - (2.000 ppm)
Aceite de parafina blanco Ondina 941	47 g - (4.700 ppm)

Se calentaron Irganox 1.076, Irgafos 38, estabilizante UV, estearato de cinc junto con aceite de parafina Ondina 941, a 120-140ºC, en una atmósfera de nitrógeno. En un mezclador de lecho mecánicamente fluidizado, por ejemplo, un mezclador Forberg, se pulverizaron los aditivos calientes sobre un polvo de polietileno de circulación preparado como se describe en el Ejemplo 1, teniendo el polvo una temperatura de 60ºC. Se añadió polvo de estearato de cinc (9 g) y se mezcló la mezcla durante otros cinco minutos. La mezcla se mezcló durante otros cinco minutos. El rotomoldeado se llevó a cabo como se describió en el Ejemplo 3.

Se midió el índice de amarillez de los artículos resultantes. Se midió el porcentaje de propiedades mecánicas retenidas después de 3.000 horas en un aparato para producir clima artificial "wheather-o-meter" C165 de acuerdo con ISO 4.892.

Estabilizante UV	YI0	Elongación a la rotura, ISO 527-5A
Chimassorb 2.020	-6,5	65% propiedades mecánicas retenidas después de 3.000 horas en WOM
Cyasorb 3.364	-6,8	70% propiedades mecánicas retenidas después de 3.000 horas en WOM
Cyasorb 4.042	-6,4	
Cyasorb 4.611	-5,2	

Ejemplo 6

Influencia de fosfitos/fosfonitos en las propiedades del artículo moldeado por rotación.

Polvo de PE del Ejemplo 1	10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g - (600 ppm)
Fosfito	12 g - (1.200 ppm)
Chimassorb 2.020	20 g - (2.000 ppm)
Aceite de parafina blanco Ondina 941	47 g - (4.700 ppm)
Estearato de Cinc	9 g - (900 ppm)

Se prepararon artículos rotomoldeados siguiendo el procedimiento experimental descrito en el Ejemplo 5.

Se midió el índice de amarillez de los artículos resultantes.

Fosfito	YI0
Irgafos 38	-6,5
Irgafos P-EPQ	-7,7
Ultranox 641	-7,8

Los valores YI para los artículos rotomoldeados preparados en los Ejemplos 5 y 6, son menores que los asociados con artículos rotomoldeados convencionales. Los valores de las propiedades mecánicas, determinados, eran comparables con los artículos rotomoldeados convencionales que mostraban que el procedimiento de la invención no afectaba perjudicialmente a las propiedades mecánicas.

Ejemplo 7

Polvo de PE del Ejemplo 1	= 10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2.020	17 g
Dimodan PVP™	47 g
Estearato de Cinc	9 g

Se calentaron Irganox 1.076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2.020 (17 g) junto con Dimodan (47 g, disponible de la Danisco Cultur) a 100-130ºC, en una atmósfera de nitrógeno. En un mezclador de lecho mecánicamente fluidizado, por ejemplo, un mezclador Forberg, se pulverizaron los aditivos calientes sobre un polvo de polietileno de circulación preparado como se describe en el Ejemplo 1, teniendo el polvo una temperatura de 60ºC. Se añadió polvo de estearato de cinc y se mezcló la mezcla durante otros cinco minutos.

Ejemplo 8

Polvo de PE del Ejemplo 1	= 10 kg (a 100% en peso)
Irganox 1.076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2.020	17 g
Armostat 2.000™	47 g
Estearato de Cinc	9 g

Se calentaron Irganox 1.076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2.020 (17 g) junto con Armostat (47 g, disponible de Akzo Nobel) a 90ºC, en una atmósfera de nitrógeno. En un mezclador de lecho mecánicamente fluidizado, por ejemplo, un mezclador Forberg, se pulverizaron los aditivos calientes sobre un polvo de polietileno de circulación preparado como se describe en el Ejemplo 1, teniendo el polvo una temperatura de 60ºC. Se añadió polvo de estearato de cinc y se mezcló la mezcla durante otros cinco minutos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un polvo de moldeo polimérico para moldeo por rotación, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) obtener una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm;

(ii) calentar una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico;

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico;

C) al menos un estabilizante UV seleccionado de: [Polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con, N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina], [Poli((6-morfolino-s-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametilen(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))] y [Poli((6-((1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodiil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino))];

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

a una temperatura de, entre 20 y 200ºC;

(iii) depositar la mezcla sobre dichas partículas de polímero de poliolefina; y opcionalmente

(iv) mezclar un estearato de metal a las partículas de polímero de poliolefina resultantes si no estaba presente componente E en dicha mezcla.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos dicho antioxidante fenólico, se selecciona de: [3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo] o [tetrakis-(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritritilo].

3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que al menos dicho antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico, se selecciona de: [Éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso], [Fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)], fosfato de tris-nonilfenilo, [Difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno] o [Éster del ácido fosforoso de butiletilpropanodiol cíclico y 2,4,6-tri-terc-butilfenilo].

4. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichas partículas de polímeros de poliolefina son partículas de homo o copolímero de polietileno o polipropileno.

5. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho estabilizante UV es: [polímero de 1,6-hexanodiamina y N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina].

6. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho antioxidante fenólico es [3-(3', 5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo].

7. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que al menos dicho antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico, es [éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil) fosforoso].

8. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho estearato de metal es estearato de cinc.

9. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho diluyente se selecciona de: aceite de parafina, aceite de silicona, ceras, aceite de soja epoxidado, agentes antiestáticos, éster monocarboxílico de glicerilo y N,N-bis(2-hidroxietil)dodecanamida.

10. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha mezcla comprende: 0,01 a 0,5% en peso de antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico; 0,01 a 0,5% en peso de antioxidante fenólico; 0,01 a 2% en peso de estabilizante UV; 0,01 a 0,05% en peso de estearato de metal y 0,02 a 3% en peso de diluyente.

11. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que todos los componentes de dicha mezcla están homologados para contacto con alimentos.

12. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dichas partículas de polímero de poliolefina tienen un tamaño medio de partícula de 100 a 500 μm.

13. Un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dichas partículas de polímero de poliolefina tienen una densidad volumétrica de 300 a 500 kg/m^3.

14. Un polvo de moldeo polimérico para moldeo por rotación, obtenible por un procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Un procedimiento para la preparación de un artículo polimérico moldeado, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) obtener una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm;

(ii) calentar una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico;

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico;

C) al menos un estabilizante UV;

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

a una temperatura de, entre 20 y 200ºC;

(iii) depositar la mezcla sobre dichas partículas de polímero de poliolefina; opcionalmente

(iv) mezclar un estearato de metal a las partículas de polímero de poliolefina resultantes si no estaba presente componente E en dicha mezcla; y

(v) rotomoldear dichas partículas.

16. Un artículo rotomoldeado obtenible por un procedimiento según se describe en la reivindicación 15.

17. Uso de una pluralidad de partículas de polímero de poliolefina con un tamaño medio de partícula de 1 a 2.000 μm, recubierto con una mezcla de:

A) al menos un antioxidante fenólico;

B) al menos un antioxidante de fosfito o fosfonito, orgánico;

C) al menos un estabilizante UV;

D) un diluyente; y opcionalmente

E) un estearato de metal;

en rotomoldeo.

18. Artículos de polímeros moldeados obtenibles por un procedimiento en que se rotomoldea un polvo de moldeo polimérico, de acuerdo con la reivindicación 14.