

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 228**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C08J 3/22** (2006.01)  
**B29C 47/10** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08846612 .3**  
96 Fecha de presentación: **04.11.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2207839**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **ADICIÓN DE NEGRO DE HUMO A POLVO DE POLÍMERO.**

30 Prioridad:  
**06.11.2007 EP 07120045**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.11.2011**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY  
ZONE INDUSTRIELLE C  
7181 SENEFFE (FELUY), BE**

72 Inventor/es:  
**DEWACHTER, Daan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 369 228 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

Adición de negro de humo a polvo de polímero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para introducir un pigmento de negro de humo en un polvo o copos de polímero, en particular en polvo de polietileno. El procedimiento es ventajoso, puesto que es capaz de introducir el aditivo de una manera homogénea a través del polvo del polímero sin necesidad de usar una mezcla madre. La invención cubre también el dispositivo que se usaba para implementar dicho procedimiento.

10 Durante muchos años se ha sabido cómo introducir pigmento y aditivos en polímeros, tales como polietileno y polipropileno, para mejorar las propiedades de los polímeros. Los aditivos pueden conferir muchos efectos ventajosos diferentes a los polímeros. Los aditivos típicos incluyen pigmento y aditivos para protección frente a radiación UV, aditivos anti-corrosión, aditivos o pigmentos anti-oxidantes. Generalmente, el procedimiento más sencillo para introducir estos aditivos en los polímeros ha sido extruir el polímero en presencia de los aditivos. El procedimiento de extrusión provoca la fusión del polímero y, a medida que el polímero fundido o ablandado se extruye a través de un troquel, los aditivos quedan mezclados uniformemente por todo el volumen de polímero, conduciendo a una distribución generalmente homogénea de los aditivos a través del producto granulado extruido.

15 Debido a la naturaleza del procedimiento de fabricación, los polímeros se obtienen típicamente en forma de polvo desde un reactor. Es este polvo el que se introduce en una extrusora, con los pigmentos y aditivos requeridos. En la presente solicitud el aditivo es un pigmento: es negro de humo que simultáneamente colorea la resina y la protege contra radiaciones ultravioleta.

Las extrusoras disponibles en el mercado se usan para extrusión monocolor o para extrusión multicolor.

20 Muchas aplicaciones, tales como por ejemplo aplicaciones de tubería o tanque de combustible, requieren el uso de pigmentos negros, típicamente negro de humo, que se usa tanto para colorear la resina como para protegerla de radiaciones ultravioleta. El negro de humo típicamente está disponible como un polvo negro o en forma granulada, y es muy difícil de usar como tal porque contamina el entorno y mancha la maquinaria, requiriendo de esta manera una limpieza en profundidad antes de que pueda usarse para otra aplicación u otro color. El negro de humo, por lo tanto, generalmente se introduce en la resina en una mezcla madre, requiriendo de esta manera una etapa extra de combinación, costosa, antes de su uso.

30 El documento US-B1-6 565 784 se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento, mezclando negro de humo y una poliolefina fundida; añadiendo poliolefina extra a la mezcla fundida para diluir el negro de humo hasta un nivel del 2-3% en peso, basado en el peso del termoplástico total en el fundido; mezclando la poliolefina añadida con la mezcla fundida; y, opcionalmente, granulando la mezcla. No se usa una extrusora lateral para la adición de la composición de poliolefina fundida/negro de humo.

35 El documento GB-A-1 219 946 se refiere a un procedimiento de extrusión en el que una masa fundida de un material polimérico termoplástico (A) (preferentemente metacrilato de polimetilo) se extruye utilizando un aparato de extrusión por tornillo, que tiene al menos dos zonas a través de las cuales el material polimérico (A) se transporta mediante un tornillo o tornillos, y un conducto que conecta dichas zonas, de manera que el material polimérico termoplástico (A) puede pasar de una zona a la otra, caracterizado porque una mezcla íntima de un aditivo y un material polimérico termoplástico (B) se inyecta en dicho conducto en forma de un fundido, mientras el material polimérico termoplástico fundido (A) se hace pasar a través del mismo. Los materiales poliméricos termoplásticos (A) y (B) pueden ser iguales. La mezcla del aditivo y el material polimérico termoplástico (B) se inyecta en el conducto mediante otra extrusora de tornillo. El uso de negro de humo no se desvela explícitamente.

45 El documento US 2006/199893 se refiere a un procedimiento de combinación de un fundido termoplástico (tal como poliolefina) para moldear artículos, que comprende las etapas: i) plastificar una mezcla de un material termoplástico y un aditivo en una primera extrusora; ii) suministrar fibras (de carbono) al fundido inicial. Las fibras (de carbono) con un aglutinante se suministran a través de una entrada lateral de una extrusora y se precalientan, mientras el fundido inicial de la primera extrusora entra desde una entrada diferente.

Por lo tanto, hay una necesidad de encontrar un procedimiento eficaz para introducir negro de humo en un polvo de polímero.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento y aparato para introducir negro de humo en un polvo o copos de polímero y, en particular, en polvo de polietileno o polipropileno.

50 Otro objetivo de la presente invención es usar negro de humo en forma de polvo.

También es un objetivo de la presente invención reducir la cantidad de energía necesaria para producir gránulos de polímero negro.

Otro objetivo más de la presente invención es reducir la cantidad de limpieza necesaria después de añadir el negro de humo a una resina polimérica.

Uno cualquiera de estos objetivos se satisface, al menos parcialmente, mediante la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para introducir negro de humo en polvo de poliolefina, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) suministrar el polvo de polímero y aditivos opcionales a través de la entrada de suministro (2) de la extrusora principal (1);
- b) suministrar una composición de polvo de polímero y negro de humo libre a través de la entrada de suministro (6) de una pequeña extrusora lateral (5), comprendiendo la composición del 10 al 60% en peso de negro de humo;
- 10 c) suministrar la composición de polímero fundido o parcialmente fundido/negro de humo que sale de la extrusora (5) en la extrusora (1), a través del suministro lateral (7);
- d) extruir el polímero resultante, al que se ha añadido la cantidad de negro de humo necesaria para la aplicación deseada.

Con el presente equipo, el sistema de suministro de la extrusora principal no está contaminado por el negro de humo libre. En la presente descripción, el negro de humo libre es negro de humo en forma de polvo.

- 15 En sistemas convencionales, para evitar la contaminación del sistema de suministro de la extrusora, el negro de humo se introduce en el polímero en una mezcla madre que contiene aproximadamente un 40% en peso de negro de humo combinado con el polímero. Este procedimiento requiere que la mezcla madre se prepare por separado, y se recaliente cuando se suministra en la extrusora. La presente invención ofrece una ventaja energética importante puesto que la mezcla de negro de humo libre/polímero se prepara directamente en el lateral de la extrusora principal, y se introduce en su interior en estado fundido.
- 20

El polímero es preferentemente polietileno o polipropileno, más preferentemente polietileno.

#### Lista de figuras.

- 25 La Figura 1 representa el aparato usado para añadir negro de humo libre al polvo de polímero. Comprende una extrusora principal 1 y una extrusora lateral 5, conectada a la extrusora principal a través de un suministro lateral 7.

La Figura 2 representa el coeficiente de absorción, expresado en unidades absolutas de kilo/m, como una función del porcentaje de negro de humo, para una película de polietileno de baja densidad (LDPE), y para un tamaño de partícula de negro de humo respectivamente de <25 nm (rombos) y 60 nm (cuadrados).

- 30 La Figura 3 representa el alargamiento a rotura retenido, expresado en % como una función del tiempo de exposición expresado en horas, para una película de LDPE de 25  $\mu\text{m}$  que contenía un 2,5% en peso de negro de humo, y para un tamaño de partícula de negro de humo respectivamente de <25 nm (línea negra) y 60 nm (línea gris).

- 35 En el contexto de la presente invención, el polvo significa cualquier forma del polímero que esté en forma particulada y que no se haya extruido. Las partículas de polímero pueden ser de cualquier tamaño, producidas normalmente en un procedimiento de fabricación industrial. Típicamente, las partículas se producen por sedimentación en una zona de sedimentación de un reactor de polimerización. Estas partículas a menudo se denominan copos. Generalmente, dichas partículas de tipo copo varían de tamaño, y son de 1600  $\mu\text{m}$  o menos de diámetro. Preferentemente, son de 1500  $\mu\text{m}$  o menos de diámetro y, más preferentemente, de 10  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  de diámetro. Más preferentemente, las partículas varían de 100-1000  $\mu\text{m}$  de diámetro. El diámetro de partícula medio para un polímero monomodal es preferentemente 300  $\mu\text{m}$  o mayor, mientras que para un polímero bimodal es preferentemente 125  $\mu\text{m}$  o mayor.
- 40

- 45 Las propiedades características del polietileno no están especialmente limitadas, pero generalmente es un polietileno de alta densidad. Preferentemente, el polietileno tiene una densidad de 920 a 970  $\text{kgm}^{-3}$ , en el caso de un polietileno monomodal, y de 920 a 965  $\text{kgm}^{-3}$ , en el caso de un polietileno bimodal. La densidad se mide siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1505 a una temperatura de 23°C. Preferentemente, el polietileno tiene una densidad volumétrica de 380 a 520  $\text{kgm}^{-3}$ , en el caso de un polietileno monomodal, y de 280 a 480  $\text{kgm}^{-3}$ , en el caso de un polietileno bimodal. La densidad volumétrica se mide siguiendo el procedimiento del ensayo convencional ASTM D 1895. El índice de fusión del polietileno no está especialmente limitado, pero preferentemente varía de 0,03 a 60,0 dg/min. El índice de flujo de fusión se mide siguiendo el procedimiento del ensayo convencional ASTM D 1238 a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg.

- 50 Para poner en contexto el presente procedimiento, se describirá en primer lugar un procedimiento típico para producir el polvo de polímero. Dicho procedimiento, generalmente, emplea un reactor de flujo turbulento, tal como un reactor tubular continuo en forma de bucle. Sin embargo, pueden usarse otros tipos de reactores, tales como reactores agitados.

- 55 La polimerización se realiza en un reactor de bucle con un flujo turbulento de circulación. Un reactor denominado de bucle se conoce bien y se describe en Encyclopaedia of Chemical Technology, 3ª edición, volumen 16, página 390.

Este puede producir resinas de LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y HDPE (polietileno de alta densidad) en el mismo tipo de equipo. Un reactor de bucle puede conectarse en paralelo o en serie a uno o más reactores adicionales, tal como otro reactor de bucle. Un reactor de bucle que está conectado en serie o en paralelo a otro reactor de bucle puede denominarse reactor de "doble bucle".

5 En un reactor de doble bucle, el procedimiento es un procedimiento continuo. Un monómero, preferentemente etileno, polimeriza en un diluyente líquido, en presencia de un comonómero opcional, hidrógeno, catalizador y agente de activación. La suspensión se mantiene en circulación mediante una bomba axial en un reactor que consiste básicamente en secciones de tubería encamisada verticales, conectadas mediante codos. El calor de polimerización se extrae mediante una camisa de refrigeración de agua. La línea del reactor incluye dos reactores de  
10 doble bucle, que pueden usarse en paralelo o en serie. El volumen aproximado de los reactores puede ser de aproximadamente 100 m<sup>3</sup>. Las calidades monomodales se producen con la configuración en paralelo o en serie, y las calidades bimodales se producen con la configuración en serie.

El producto polimérico se saca del reactor con algo de diluyente a través de las zonas de sedimentación y válvulas de descarga discontinua. Se extrae una pequeña fracción del flujo de circulación total. Se mueve a una sección de  
15 desgasificación de polímero en la que el contenido de sólido aumenta.

Mientras se despresuriza, la suspensión se transfiere a través de líneas de lavado calentadas a un tanque de purga. En el tanque de purga, el producto y el diluyente se separan. La desgasificación se completa en una columna de purga. Puede emplearse una unidad de secado transportadora antes de purgar la columna en algunos casos.

El producto en polvo transportado en atmósfera de nitrógeno a los silos de copos permanece en forma de copos, o  
20 puede extruirse en gránulos, junto con algunos aditivos específicos. Una unidad de tratamiento de gránulos que comprende silos y flujos de aire caliente y frío permite la retirada de componentes residuales de los gránulos. Los gránulos se dirigen después a silos de homogeneización antes del almacenamiento final.

El gas que sale del tanque de purga y la columna de purga se trata en una sección de destilación. Esto permite la recuperación por separado de diluyente, monómero y comonómero.

25 Esta realización del procedimiento con reactor de doble bucle puede utilizarse con catalizadores de tipo cromo, tipo Ziegler-Natta o tipo metaloceno. Cada tipo de catalizador puede tener un sistema de inyección específico.

La presente invención se refiere a la aditivación de negro de humo libre, o negro de humo en forma de polvo, al polímero al final del procedimiento de producción ejemplar.

30 El negro de humo es un aditivo necesario para diversas aplicaciones, tales como tuberías de presión para agua potable y gas, tuberías de irrigación o tuberías de utilidad, para tanques de combustible y para geomembranas.

El negro de humo usado en la presente invención, preferentemente, satisface una o más de las siguientes características.

- Pequeño tamaño de partícula. Es uno de los absorbedores de luz más eficaces y su eficacia como absorbedor UV aumenta con la disminución del tamaño de partícula, a una carga de negro de humo equivalente. Este comportamiento se muestra en la Figura 2, que representa el coeficiente de absorción como una función del porcentaje de negro de humo para diferentes tamaños de partícula. Los tamaños de partícula varían de 15 a 60 nm, preferentemente como máximo 25 nm. Adicionalmente, el alargamiento a rotura retenido disminuye también con el aumento del tamaño de partícula. Este comportamiento se muestra en la Figura 3, que representa el alargamiento a rotura retenido como una función del tiempo de exposición para diferentes tamaños de partícula.
- 35 - Buena dispersión en el polímero y des-aglomeración.
- Buena limpieza química, con una cantidad restante insignificante de tolueno, azufre y cenizas.
- Pequeña absorción de agua. De hecho, la absorción de agua puede crear dificultades de procesamiento, defectos superficiales o cavidades internas en la pieza acabada.

45 Para algunas aplicaciones, tal como por ejemplo geomembranas, puede ser deseable usar negro de humo en forma de gránulos blandos.

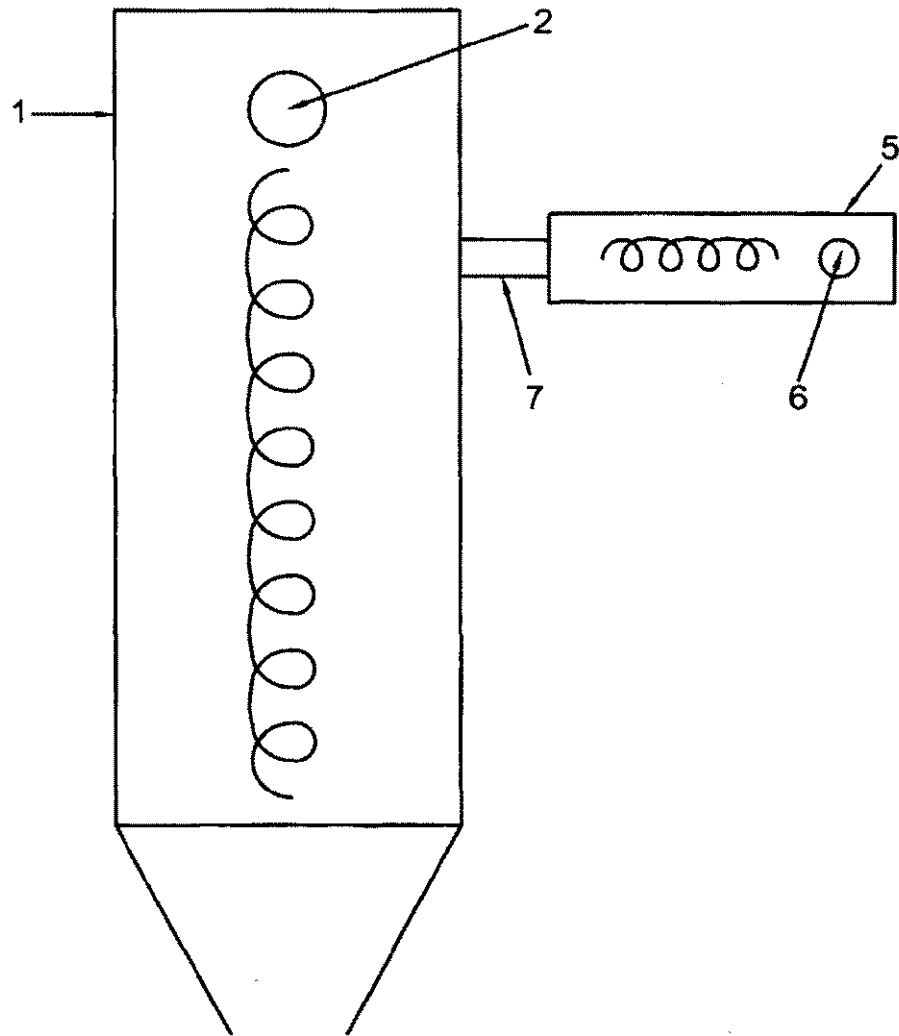
Para conferir una protección UV adecuada, la cantidad de negro de humo en el producto final es preferentemente del 0,5 al 5% en peso, basada en el peso total de la composición, dependiendo de la aplicación final. La cantidad necesaria para el tanque de combustible está en el extremo inferior del intervalo, mientras que la necesaria para tuberías es preferentemente del 2 al 3% en peso.

50 La presente invención cubre también el aparato usado para añadir negro de humo libre al polvo de polímero. Dicho aparato, representado en la Figura 1, comprende una extrusora principal 1 en la que el polímero y los aditivos opcionales se suministran a través del suministro 2 y una pequeña extrusora lateral 5, conectada a la extrusora principal a través de dicho suministro 7, suministrándose la mezcla de polímero y negro de humo libre a través del suministro 6.

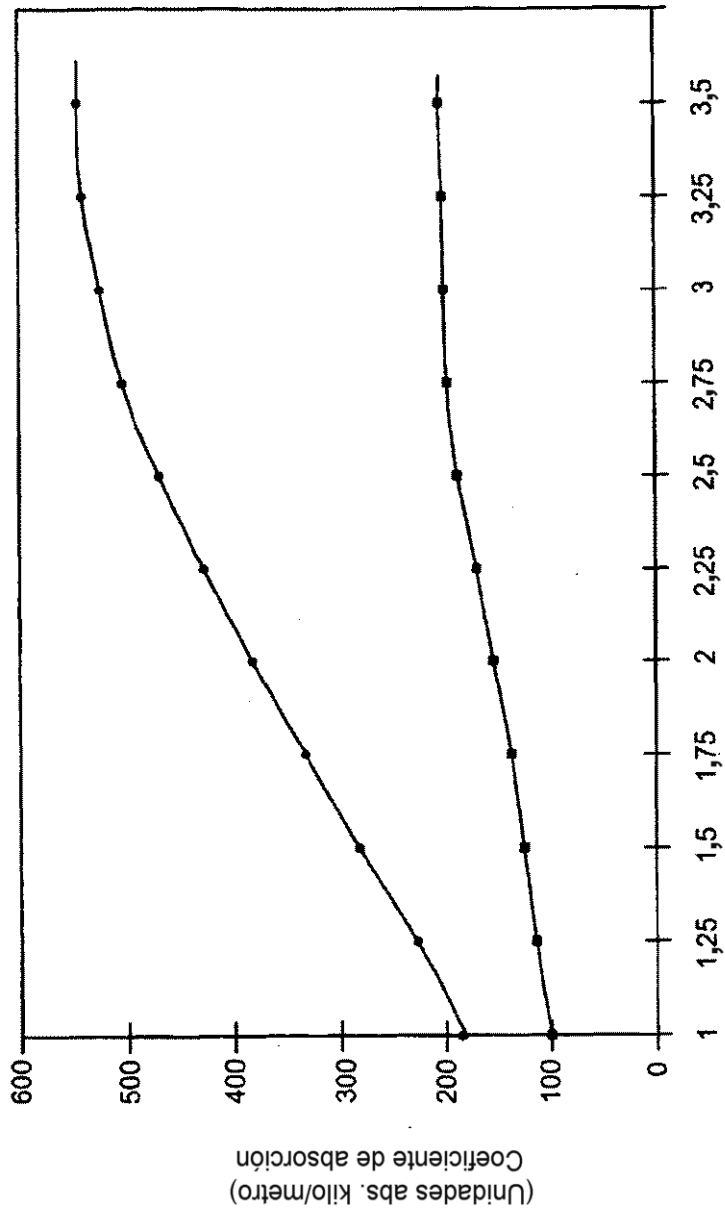
55

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para introducir negro de humo en polvo de poliolefina, procedimiento que comprende las etapas de
  - 5 a) suministrar el polvo de polímero y aditivos opcionales a través de la entrada de suministro (2) de la extrusora principal (1);
  - b) suministrar una composición de polvo de polímero y negro de humo libre a través de la entrada de suministro (6) de una pequeña extrusora lateral (5), en la que la composición comprende del 10 al 60% en peso de negro de humo;
  - 10 c) suministrar la composición de polímero fundido o parcialmente fundido/negro de humo que sale de la extrusora (5) en la extrusora (1), a través del suministro lateral (7);
  - d) extruir el polímero resultante, al que se han añadido la cantidad de negro de humo necesaria para la aplicación deseada.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero es polipropileno o polietileno.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el polímero es polietileno.
- 15 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad de negro de humo en el polímero al que se ha añadido es del 0,5 al 5% en peso, basado en el peso de la composición.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de las partículas de negro de humo es de 15 a 60 nm.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el tamaño de las partículas de negro de humo es como máximo de 25 nm.

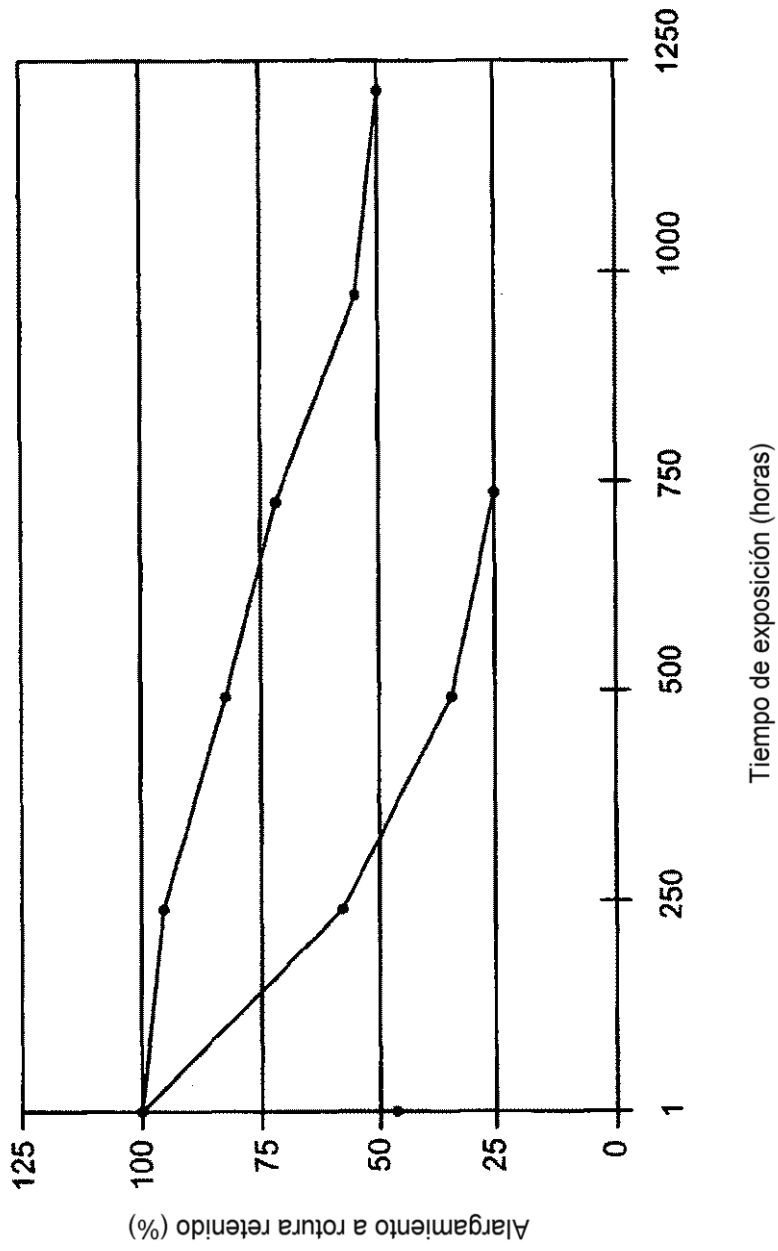


"Figura 1"



% Negro de humo en películas de LDPE

"Figura 2"



"Figura 3"