

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 321**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/3437 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2009 E 09704117 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2235074**

54 Título: **Composición de polipropileno coloreado que tiene un alto contenido de modificación beta**

30 Prioridad:

21.01.2008 EP 08100674

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

09.04.2013

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)

P.O. BOX 330

06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

RUEMER, FRANZ

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 400 321 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

Composición de polipropileno coloreado que tiene un alto contenido de modificación beta.

5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de polipropileno β -nucleado y coloreado, en particular a una composición de polipropileno verde que contiene pigmento inorgánico y que tiene un alto contenido de modificación β .

Antecedentes de la invención

10 **[0002]** Los materiales de polipropileno se usan frecuentemente para tubos con varios fines, tales como transporte de fluidos, es decir, transporte de líquido o gas, por ejemplo, agua o gas natural, durante el cual el fluido se presuriza y/o calienta. En particular, se usan materiales de polipropileno en aplicaciones para fontanería y calefacción, tales como tubos y accesorios de conexión internos de agua caliente y fría, sistemas de calefacción en suelo y paredes y conexiones de radiadores.

15 **[0003]** A partir del documento EP1448631 se conoce el uso de polipropileno que cristaliza de forma predominante en la modificación β , para tubos de presión que presentan una resistencia incrementada a la presión, a largo plazo. El polipropileno que cristaliza de forma predominante en la modificación β tiene una resistencia al impacto incrementada en comparación con el polipropileno cuando el mismo cristaliza en la modificación α . En general, cuanto mayor sea la cantidad de modificación β , mejor será la resistencia al impacto del polipropileno.

20 **[0004]** Con respecto a los tubos de polipropileno, la resistencia al impacto de los tubos se mide frecuentemente por medio de la prueba de impacto por caída de peso a 0 °C según la EN 1411. Para los tubos, esto es un parámetro con mayor orientación práctica, puesto que está en correlación con la resistencia del tubo a las roturas durante la instalación, especialmente a bajas temperaturas.

25 **[0005]** Además, resulta habitual usar polipropileno coloreado para estas aplicaciones. Existen varios pigmentos orgánicos e inorgánicos que se usan para la producción de polipropileno coloreado. No obstante, muchos pigmentos orgánicos son inadecuados para la producción de polipropileno coloreado que tiene un alto contenido de modificación β , ya que los pigmentos orgánicos actúan frecuentemente como agentes α -nucleantes fuertes. Cuando en un polipropileno hay presentes tanto agentes α -nucleantes como agentes β -nucleantes, habitualmente es predominante el agente α -nucleante, puesto que la modificación α se ve más favorecida termodinámicamente que la modificación β . Los pigmentos inorgánicos son favoritos para los fines antes mencionados.

30 **[0006]** Uno de los colores habituales que se usa para dichos materiales es el verde. Habitualmente, el color verde se logra mediante el uso de pigmentos inorgánicos específicos, especialmente los pigmentos *Pigmento Verde C.I. 17*, *Pigmento Verde C.I. 26* y *Pigmento Verde C.I. 50* (consultese el *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Editado por Dr. Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Munich 2001, p. 849).

35 **[0007]** Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 17 es Cr_2O_3 . También se identifica por el n.º CAS 68909-79-5. Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 26 es CoCr_2O_4 . Se identifica también por el n.º CAS 68187-49-5. Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 50 es $(\text{Co,Ni,Zn})_2\text{TiO}_4$. Se identifica también por el n.º CAS 68186-85-6.

40 **[0008]** No obstante, se observó que el uso de los pigmentos antes mencionados para producir una composición de polipropileno β -nucleado de color verde tiene la desventaja de que la resistencia al impacto (medida como prueba de impacto por caída de peso) sigue siendo insatisfactoria.

Objetivo de la invención

45 **[0009]** Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de polipropileno β -nucleado de color verde, que tiene un alto contenido de modificación β , en la que tubos que se producen a partir de la composición de polipropileno de la invención presentarán una resistencia al impacto mayor que tubos que se realizan a partir de composiciones de polipropileno β -nucleado de color verde, que contienen un pigmento verde inorgánico.

50 **[0010]** Sorprendentemente, el objetivo anterior se pudo lograr por medio de un proceso, en el que la composición de polipropileno comprende por lo menos un agente β -nucleante y un pigmento azul inorgánico y un pigmento amarillo inorgánico.

55 **[0011]** Se ha observado sorprendentemente que una composición de polipropileno β -nucleado de color verde que contiene un pigmento azul inorgánico y uno amarillo inorgánico en lugar de un pigmento verde inorgánico, presenta una resistencia al impacto mejorada de forma significativa, medida mediante la prueba de impacto por caída de peso a 0 °C según la EN 1411 en tubos.

[0012] Según una realización preferida de la presente invención, el pigmento azul inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7), pigmento azul C.I. 36 (n.º CAS 68187-11-1), pigmento azul C.I. 36:1 (n.º CAS 74665-01-3), pigmento azul C.I. 72 (n.º CAS 68186-87-8), pigmento azul C.I. 29 (n.º CAS 57455-37-5), pigmento azul C.I. 35 (n.º CAS 68187-05-3) y mezclas de los mismos.

5

[0013] Los pigmentos azules mencionados se enumeran también en la tabla siguiente, junto con su fórmula química.

Designación del Índice de Color (C.I.)	Fórmula Química	Número de Registro CAS
Pigmento azul C.I. 28	CoAl_2O_4	n.º CAS 68186-86-7
Pigmento azul C.I. 36	$\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$	n.º CAS 68187-11-1
Pigmento azul C.I. 36:1	$(\text{Zn},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$	n.º CAS 74665-01-3
Pigmento azul C.I. 72	$(\text{Co},\text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	n.º CAS 68186-87-8
Pigmento azul C.I. 29	$\text{Na}_{6-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$	n.º CAS 57455-37-5
Pigmento azul C.I. 35	Co_2SnO_4	n.º CAS 68187-05-3

[0014] Según otra realización de la presente invención, el pigmento azul inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7), pigmento azul C.I. 36 (n.º CAS 68187-11-1), pigmento azul C.I. 36:1 (n.º CAS 74665-01-3), pigmento azul C.I. 72 (n.º CAS 68186-87-8) y mezclas de los mismos.

10

[0015] Los pigmentos azules antes mencionados son espinelas basadas en CoAl_2O_4 , donde Co y/o Al se pueden sustituir parcialmente por otros metales como Cr y/o Zn.

15

[0016] Se ha observado que con el uso de uno o más de los pigmentos azules inorgánicos de tipo espinela antes mencionados, mejora notablemente la resistencia al impacto de las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde, de la invención.

[0017] Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el pigmento azul inorgánico es pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7).

20

[0018] Se ha observado que, con el uso del pigmento azul inorgánico de tipo espinela antes mencionado, se obtiene la máxima mejora de la resistencia al impacto de las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde, de la invención.

25

[0019] Según una realización de la presente invención, el pigmento amarillo inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento amarillo C.I. 53 (n.º CAS 71077-18-4), pigmento amarillo C.I. 119 (n.º CAS 68187-51-9), pigmento amarillo C.I. 157 (n.º CAS 68610-24-2), pigmento amarillo C.I. 161 (n.º CAS 68611-43-8), pigmento amarillo C.I. 162 (n.º CAS 68611-42-7), pigmento amarillo C.I. 163 (n.º CAS 68186-92-5), pigmento amarillo C.I. 164 (n.º CAS 68412-38-4), pigmento amarillo C.I. 184 (n.º CAS 14059-33-7), pigmento amarillo C.I. 189 (n.º CAS 69011-05-8) y mezclas de los mismos.

30

[0020] Se ha observado que, con el uso de uno o más de los pigmentos amarillos inorgánicos antes mencionados, mejora notablemente la resistencia al impacto de las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde.

35

[0021] Los pigmentos amarillos inorgánicos mencionados se enumeran también en la siguiente tabla, junto con su fórmula química.

Designación del Índice de Color (C.I.)	Fórmula Química	Número de Registro CAS
pigmento amarillo C.I. 53	$(\text{Ti},\text{Ni},\text{Sb})\text{O}_2$	n.º CAS 71077-18-4
pigmento amarillo C.I. 119	ZnFe_2O_4	n.º CAS 68187-51-9
pigmento amarillo C.I. 157	$2\text{NiO}\cdot 3\text{BaO}\cdot 17\text{TiO}_2$	n.º CAS 68610-24-2
pigmento amarillo C.I. 161	$(\text{Ti},\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_2$	n.º CAS 68611-43-8
pigmento amarillo C.I. 162	$(\text{Ti},\text{Cr},\text{Nb})\text{O}_2$	n.º CAS 68611-42-7
pigmento amarillo C.I. 163	$(\text{Ti},\text{Cr},\text{W})\text{O}_2$	n.º CAS 68186-92-5
pigmento amarillo C.I. 164	$(\text{Ti},\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_2$	n.º CAS 68412-38-4
pigmento amarillo C.I. 184	$\text{BiVO}_4/(\text{Bi},\text{Mo},\text{V})\text{O}_3$	n.º CAS 14059-33-7
pigmento amarillo C.I. 189	$(\text{Ti},\text{Ni},\text{W})\text{O}_2$	n.º CAS 69011-05-8

40

[0022] Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el pigmento amarillo inorgánico es pigmento amarillo C.I. 184 (n.º CAS 14059-33-7).

[0023] Se ha observado que, con el uso del pigmento amarillo inorgánico antes mencionado, se obtiene la máxima mejora de la resistencia al impacto de las composiciones de polipropileno β -nucleado de color verde de la invención.

45

[0024] Preferentemente los pigmentos que actúan como agentes α -nucleantes no deberían estar presentes en las composiciones de polipropileno de la invención en absoluto, o solamente en una cantidad tal que no afecten negativamente a las propiedades deseadas, es decir, principalmente el contenido incrementado de modificación β y, por lo tanto, la resistencia al impacto.

[0025] La presente invención es aplicable a todos los tipos de polipropileno y composiciones de polipropileno que comprendan polipropileno isotáctico. La isotacticidad del polipropileno se puede determinar o bien por ^{13}C -NMR o bien por espectroscopia infrarroja. Cuando se determina por ^{13}C -NMR, la isotacticidad se determina como porcentaje de triadas (mm%) o como porcentaje de pentadas (mmmm%). Para los polipropileno isotácticos usados de la invención, el porcentaje de triadas (mm%) es típicamente $> 80\%$, preferentemente $> 90\%$, prefiriéndose, aún más, valores todavía mayores (por ejemplo, $> 95\%$). Particularmente, la presente invención es aplicable a polipropilenos seleccionados del grupo compuesto por homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos.

[0026] El polipropileno según la presente invención tiene típicamente un MFR de entre 0,05 y 10 g/10 min a 230 °C/2,16 kg. En función del uso final deseado, el MFR puede estar preferentemente en el intervalo de entre 0,1 y 5 g/10 min y, en realizaciones, la presente invención contempla valores de MFR de entre 0,1 y 1 g/10 min, en particular para su uso en aplicaciones de tubos, o valores de MFR de entre 2 y 3 g/10 min para la preparación de artículos preparados mediante operaciones de moldeo.

[0027] El polipropileno según la presente invención se puede preparar usando catalizadores convencionales, que incluyen catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de un solo centro activo (incluyendo metallocenos), los cuales pueden ser catalizadores con soporte. Se dan a conocer catalizadores Ziegler-Natta típicos, por ejemplo, en el documento WO 03/042260, incorporado a la presente a título de referencia con respecto a la descripción de componentes de catalizadores y condiciones de polimerización.

Preparación de polipropilenos

Producción de homopolímero de propileno y de copolímero aleatorio de propileno

[0028] El proceso de polimerización para la producción de los copolímeros aleatorios de propileno según la invención puede ser un proceso continuo o un proceso por lotes que utilice métodos conocidos y que funcione en fase líquida, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, o en fase gaseosa o mediante técnicas mixtas de líquido-gas.

[0029] Por consiguiente, el copolímero de propileno aleatorio se puede producir mediante polimerización, en proceso de una sola fase o multifase, de propileno y α -olefina y/o etileno, tal como una polimerización en masa, una polimerización de fase gaseosa, una polimerización de suspensión (*slurry*), una polimerización en solución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Preferentemente, el copolímero se realiza o bien en uno o dos reactor(es) de bucle o bien en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. Dichos procesos son bien conocidos para los expertos en la materia.

[0030] El proceso se lleva a cabo preferentemente en presencia de un sistema catalizador que es estereoespecífico para polimerizar polipropileno isotáctico.

[0031] Un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros de α -olefina a una temperatura de entre 40 y 110 °C y a una presión de entre 10 y 100 bares. Son catalizadores adecuados los catalizadores Ziegler-Natta así como los catalizadores metallocénicos. Los expertos en la materia tienen conocimiento de las diversas posibilidades para producir homo- y copolímeros de propileno y simplemente encontrarán un procedimiento adecuado para producir polímeros adecuados que se usan en la presente invención, véase, por ejemplo, Nello Pasquini (Ed.) Polypropylene Handbook, Hanser, Munich, 2005, páginas 15 a 141.

[0032] El control preciso de las condiciones de polimerización y los parámetros de reacción se sitúa dentro del estado de la técnica. Después de que finalice la polimerización en el primer reactor y el segundo reactor opcional, el producto de polímero se recupera mediante procedimientos convencionales.

[0033] Las partículas poliméricas resultantes se pueden peletizar en una extrusora de composición convencional con varios aditivos, que se usan en general en composiciones poliméricas termoplásticas, tales como estabilizadores, antioxidantes, agentes neutralizadores de ácidos, absorbentes de rayos ultravioletas, agentes antiestáticos, etcétera.

[0034] La producción de homopolímero de propileno se puede realizar de una manera análoga, con la excepción de que, en la polimerización, no se usa ningún comonómero (etileno).

Copolímero de propileno heterofásico

- 5 [0035] Un copolímero heterofásico se puede producir mediante polimerización, en proceso de múltiples fases, de propileno y etileno y/o una α -olefina, tal como una polimerización en masa, una polimerización de fase gaseosa, una polimerización de suspensión (*slurry*), una polimerización en solución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Dichos procesos son también bien conocidos por los expertos en la materia.
- 10 [0036] Un proceso preferido es una combinación de un reactor(es) de bucle, de suspensión (*slurry*), en masa, y un reactor(es) de fase gaseosa. Un polímero de matriz se puede realizar o bien en reactores de bucle o bien en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa.
- 15 [0037] El polímero producido de esta manera se transfiere a otro reactor y se polimeriza la fase dispersa, un caucho de etileno/ α -olefina. Preferentemente, esta etapa de polimerización se efectúa en una polimerización de fase gaseosa.
- 20 [0038] Un catalizador adecuado para la polimerización de un copolímero de propileno heterofásico es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno, que tenga la capacidad de polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de entre 40 y 110 °C y a una presión de entre 10 y 100 bares, son catalizadores adecuados los catalizadores Ziegler-Natta así como los catalizadores metalocénicos.
- 25 [0039] Los expertos en la materia tienen conocimiento de las diversas posibilidades para producir dichos sistemas heterofásicos, y encontrarán de una manera simple un procedimiento adecuado para producir copolímeros heterofásicos adecuados que se puedan usar en la presente invención.
- [0040] También se puede producir una composición de poliolefina heterofásica combinando y mezclando en fusión un homopolímero de propileno con un caucho de etileno/ α -olefina.
- 30 [0041] Según la presente invención, la composición de polipropileno tiene una alta cantidad de polipropileno cristalizado en la modificación β . Preferentemente, la cantidad de cristalinidad β de la composición de polipropileno es de por lo menos el 60 %, más preferentemente por lo menos el 70 %, más preferentemente por lo menos el 75 %.
- 35 [0042] Son tipos adecuados de agentes β -nucleantes
- compuestos diamida de tipo derivado de ácido dicarboxílico, de monoaminas C₅-C₈-cicloalquílicas o monoaminas C₆-C₁₂-aromáticas y ácidos dicarboxílicos C₅-C₈-alifáticos, C₅-C₈-cicloalifáticos o C₆-C₁₂-aromáticos, por ejemplo
 - compuestos de dicarboxamida de N,N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-2,6-naftaleno tales como dicarboxamida de N,N'-dicroclohexil-2,6-naftaleno y dicarboxamida de N,N'-dicroclooctil-2,6-naftaleno,
 - compuestos de N,N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N'-dicroclohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N'-dicroclopentil-4,4-bifenildicarboxamida,
 - compuestos de N,N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-tereftalamida tales como N,N'-dicroclohexiltereftalamida y N,N'-dicroclopentiltereftalamida,
 - compuestos de N,N'-di-C₅-C₈-cicloalquil-1,4-ciclohexanodicarboxamida, tales como N,N'-dicroclohexil-1,4-ciclohexanodicarboxamida y N,N'-dicroclohexil-1,4-ciclopentanodicarboxamida,
 - compuestos diamida de tipo derivado de diamina, de ácidos C₅-C₈-cicloalquil monocarboxílicos o ácidos monocarboxílicos C₆-C₁₂-aromáticos y diaminas C₅-C₈-cicloalifáticas o C₆-C₁₂-aromáticas, por ejemplo
 - compuestos de N,N'-C₆-C₁₂-arilen-bis-benzamida, tales como N,N'-p-fenilen-bis-benzamida y N,N'-1,5-naftalen-bis-benzamida,
 - compuestos de N,N'-C₆-C₈-cicloalquil-bis-benzamida, tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bis-benzamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bis-benzamida,
 - compuestos de N,N'-p-C₆-C₁₂-arilen-bis-C₅-C₈-cicloalquilcarboxamida tales como N,N'-1,5-naftalen-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-fenilen-bis-ciclohexanocarboxamida, y
 - compuestos de N,N'-C₅-C₈-cicloalquil-bis-ciclohexanocarboxamida tales como N,N'-1,4-ciclopentano-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N'-1,4-ciclohexano-bis-ciclohexanocarboxamida,
- 60

• compuestos diamida de tipo derivado de aminoácido, de reacción de amidación de ácidos C₅-C₈-alquilo, C₅-C₈-cicloalquil- o C₆-C₁₂-arilamino, cloruros de ácido monocarboxílico C₆-C₁₂-aromático, C₅-C₈-cicloalquil- o C₅-C₈-alquil- y mono-aminas C₆-C₁₂-aromáticas, C₅-C₈-cicloalquil- o C₅-C₈-alquil-, por ejemplo

5 • N-fenil-5-(N-benzoilamino)pentanoamida y N-ciclohexil-4-(N-ciclohexil-carbonilamino)benzamida.

[0043] Otros agentes β-nucleantes adecuados son

10 • compuestos de tipo quinacridona, por ejemplo, quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,

15 • compuestos de tipo quinacridonaquinona, por ejemplo, quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona y dimetoxiquinacridonaquinona y

• compuestos de tipo dihidroquinacridona, por ejemplo dihidroquinacridona, dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

[0044] Todavía otros agentes β-nucleantes adecuados son

20 • sales de ácidos dicarboxílicos con metales del grupo II de la tabla periódica, particularmente sales de ácidos dicarboxílicos con por lo menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, por ejemplo, sal cálcica de ácido pimélico y sal cálcica de ácido subérico; y

25 • mezclas de ácidos dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIa del sistema periódico.

[0045] Son todavía otros agentes β-nucleantes adecuados

30 • sales de metales del grupo IIa del sistema periódico e imido ácidos de la fórmula



40 en donde x=1 a 4; R=H, -COOH, C₁-C₁₂-alquilo, C₅-C₈-cicloalquilo o C₆-C₁₂-arilo, e Y = residuos C₆-C₁₂-aromáticos bivalentes C₁-C₁₂-alquil, C₅-C₈-cicloalquil o C₆-C₁₂-aril - sustituidos, por ejemplo, sales cálcicas de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

45 **[0046]** Son agentes β-nucleantes especialmente adecuados uno cualquiera o mezclas de dicarboxamida de N,N'-diclohexil-2,6-naftaleno, los agentes β-nucleantes del documento EP 177961 y los correspondientes del documento EP 682066, incorporándose a la presente a título de referencia la descripción de dichas publicaciones de patente.

50 **[0047]** Son agentes β-nucleantes preferidos dicarboxamida de N,N'-diclohexil-2,6-naftaleno, 5,12-dihidro-quino(2,3-b)acridina-7,14-diona, quino(2,3-b)acridina-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona, sales de ácidos dicarboxílicos con por lo menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, y mezclas de los mismos.

55 **[0048]** Dichos agentes α-nucleantes se pueden utilizar en cantidades de entre el 0,0001 y el 2,0 % en peso, preferentemente entre el 0,001 y el 1,0 % en peso, más preferentemente entre el 0,003 y el 0,3 % en peso y, de la forma más preferente, entre el 0,003 y el 0,25 % en peso, basándose en el peso de la composición de polipropileno final. Los agentes β-nucleantes preferidos seleccionados de entre pigmentos de quinacridona ilustrados anteriormente se usan preferentemente en cantidades de entre el 0,001 y el 0,01 % en peso, tal como el 0,005 % en peso, mientras que otros agentes β-nucleantes preferidos seleccionados de entre las sales de metales del Grupo II de ácidos carboxílicos dibásicos, tales como sal cálcica de ácido pimélico y sal cálcica de ácido subérico, se utilizan preferentemente en cantidades de entre el 0,05 y el 0,3 % en peso, tal como el 0,2 % en peso.

60 **[0049]** Se prefiere particularmente para la presente invención que el agente β-nucleante comprenda quino(2,3-b)acridina-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona y 5,12-dihidro-quino(2,3-b)acridina-7,14-diona.

[0050] La composición de polipropileno de la presente invención puede comprender además aditivos habituales y sustancias auxiliares, tales como hasta un 40 % en peso de sustancias de carga, entre el 0,01 y el 2,5 % en peso de

estabilizadores, entre el 0,01 y el 1 % en peso de medios auxiliares de procesado, y entre el 0,1 y el 1 % en peso de agentes antiestáticos.

5 **[0051]** Otro objetivo de la invención es el uso de un agente β -nucleante, un pigmento azul inorgánico, un pigmento amarillo inorgánico y polipropileno para producir una composición de polipropileno β -nucleado, de color verde, que tiene un alto contenido de modificación β .

10 **[0052]** Todavía otro objetivo de la invención es un proceso para producir una composición de polipropileno β -nucleado de color verde que tiene un alto contenido de β -modificación. Este objetivo se logra mezclando en fusión polipropileno, un agente β -nucleante, un pigmento azul inorgánico y un pigmento amarillo inorgánico.

[0053] Las composiciones de polipropileno de la presente invención se pueden producir mediante una cualquiera de los siguientes métodos

15 a) combinando el polipropileno y el agente β -nucleante y el pigmento azul inorgánico y el pigmento amarillo inorgánico y opcionalmente aditivos adicionales en un dispositivo de mezcla en fusión y fundiendo, homogeneizando y peletizando la mezcla. El agente β -nucleante y el pigmento azul inorgánico y el pigmento amarillo inorgánico se pueden utilizar en cada uno de los casos independientemente, en forma pura, o preferentemente en forma de mezclas maestras. Son dispositivos de mezcla en fusión adecuados para este proceso las amasadoras discontinuas y continuas, las extrusoras de doble husillo y las extrusoras de un solo husillo con secciones de mezcla especiales y co-amasadoras.

20 b) las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde, de la invención se pueden producir adicionalmente combinando el polipropileno y el agente β -nucleante o una mezcla maestra que comprenda el agente β -nucleante y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en fusión y fundiendo, homogeneizando y peletizando la mezcla para obtener un polipropileno β -nucleado. Posteriormente, el polipropileno β -nucleado se combina con el pigmento azul inorgánico y el pigmento amarillo inorgánico o una o más mezclas maestras que comprendan el(los) pigmento(s) inorgánico(s) y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en fusión y la mezcla se funde, se homogeneiza y se peletiza para obtener la composición de polipropileno β -nucleado de color verde.

25 c) las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde, de la invención, también se pueden producir combinando un polipropileno de color verde que comprenda un pigmento azul inorgánico y uno amarillo inorgánico con un agente β -nucleante o una mezcla maestra que comprende el agente β -nucleante y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en fusión y fundiendo, homogeneizando o peletizando la mezcla para obtener la composición de polipropileno β -nucleado, de color verde.

30 d) las composición de polipropileno β -nucleado, coloreado, de la invención se pueden producir además combinando un polipropileno β -nucleado que comprenda un agente β -nucleante con un pigmento azul inorgánico y un pigmento amarillo inorgánico o una mezcla maestra que comprenda los pigmentos inorgánicos o más de una mezcla maestra que comprendan el pigmento amarillo y azul inorgánico por separado y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en fusión y fundiendo, homogeneizando y peletizando la mezcla para obtener la composición de polipropileno β -nucleado, de color verde.

35 En la totalidad de los casos antes mencionados, los tiempos de residencia se deben escoger de tal manera que se logre un grado suficientemente alto de homogeneización.

40 **[0054]** De acuerdo con esto, la presente invención proporciona artículos moldeados, preparados con el uso de la composición de polipropileno β -nucleado, de color verde, que se define en la presente memoria. Preferentemente, el artículo moldeado se selecciona de entre tubos, accesorios de conexión y otros artículos necesarios para conexiones de tubos. Los tubos que se preparan a partir de la composición de polipropileno de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar con varios fines, en particular los tubos de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar como tubos de agua caliente para aplicaciones domésticas y como tubos usados con fines industriales, tales como el transporte de fluidos calientes y/o presurizados así como fluidos no presurizados.

45 **[0055]** Los tubos realizados a partir de las composiciones de polipropileno β -nucleado, de color verde, de la invención, se pueden producir con extrusoras de tubos normalizadas, tales como extrusoras de un solo husillo con un UD de 20 a 40 ó extrusoras de doble husillo o extrusoras de homogeneización en cascada (de un solo husillo o de doble husillo). Opcionalmente, entre la extrusora y el cabezal de la matriz en anillo se pueden utilizar adicionalmente una bomba de fusión y/o un mezclador estático. Son posibles matrices en forma de anillo con diámetros en un intervalo entre aproximadamente 16 y 2.000 mm e incluso mayores.

[0056] Después de salir de la matriz anular, el tubo se retira sobre un mandril de calibración, acompañado habitualmente por un enfriamiento del tubo por refrigeración de aire y/o refrigeración de agua, opcionalmente también con refrigeración de agua interna.

5 Ejemplos

Métodos de medición

MFR índice de fluidez

10

[0057] El índice de fluidez (MFR) se midió de acuerdo con la ISO 1133, a 230 °C y con una carga de 2,16 kg (MFR 2,16 kg/230 °C).

Contenido de comonómeros

15

[0058] Se midió el contenido de etileno en polipropileno mediante espectroscopia infrarroja por transmisión de Fourier (FTIR). Se preparó una película delgada de la muestra (grosor de aproximadamente 250 µm) por prensado en caliente. Se midió el área del pico de absorción de -CH₂- (800 - 650 cm⁻¹) con un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método se calibró con datos de contenido de etileno medidos por ¹³C-NMR.

20

Determinación de la cristalinidad β

25

[0059] La cristalinidad β se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La DSC se ejecutó de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2, con una velocidad de barrido de 10 °C/min. Se calculó la cantidad de modificación β desde el segundo calentamiento mediante la siguiente fórmula:

$$\text{área } \beta / (\text{área } \alpha + \text{área } \beta)$$

30

[0060] Puesto que la modificación β termodinámicamente inestable comienza a cambiar a la modificación α más estable a temperaturas por encima de 150 °C, una parte de la modificación β se transfiere dentro del proceso de calentamiento de la medición por DSC. Por lo tanto, la cantidad de PP β determinada por DSC es menor que cuando se mide de acuerdo con el método de Turner-Jones de WAXS (A. Turner-Jones et al., Makromol. Chem 75 (1964) 134).

35

[0061] "Segundo calentamiento" significa que la muestra se calienta de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2 una primera vez y a continuación se enfría a temperatura ambiente a una velocidad de 20 °C/min. A continuación, la muestra se calienta una segunda vez, también de acuerdo con la ISO 3146 / parte 3 / método C2. Este segundo calentamiento es relevante para la medición y el cálculo.

40

[0062] Durante el "primer calentamiento" se destruye todo el historial térmico de la muestra que da origen a una estructura cristalina diferente, la cual típicamente proviene de diferentes condiciones y/o métodos de procesado. Usando el segundo calentamiento para la determinación de la cristalinidad β, es posible comparar muestras con independencia de la forma con la que se fabricaron originalmente las muestras.

45

[0063] Se determina el impacto por caída de peso de tubos de acuerdo con la EN 1411 sobre tubos de 32 mm de diámetro con un grosor de pared de 4,4 mm a 0 °C. Se calcula el valor de H50 en milímetros.

Producción de los tubos

50

[0064] Los tubos se produjeron alimentando la composición de polipropileno en forma de pellets a una extrusora de tubos Cincinati convencional, para extrusión, con una velocidad de línea de aproximadamente 1 m/min obteniendo tubos de 32 mm de diámetro con un grosor de pared de 4,4 mm.

Materiales usados

55

[0065] **Polímero1:** copolímero aleatorio de propileno con etileno. Contenido de etileno 3,6 % en peso. MFR = 0,2 g/10 min (2,16 kg, 230 °C).

60

MB1:	77,01 % en peso de copolímero de propileno (etileno 3,7 % en peso, MFR 2,0 g /10 min) 8,0 % en peso de <i>Cobaltblue</i> pigmento azul 28 (n.º CAS 1345-16-0) 8,0 % en peso de <i>Bismuthvanadate</i> pigmento amarillo 184 (n.º CAS 14059-33-7) 0,25 % en peso de Oro Cinqusia YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona)
MB2:	77,01 % en peso de copolímero de propileno (etileno 3,7 % en peso, MFR 2,0 g/10 min) 16,0 % en peso de Pigmento Verde 50 de Óxido Co/Ni/Zn/Ti (n.º CAS 68186-85-6)

0,25 % en peso de Oro Cinquasia YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona)

MB3: 77,26 % en peso de copolímero de propileno (etileno 3,7 % en peso, MFR 2,0 g/10 min)
16,0 % en peso de Pigmento Verde 50 de óxido de Co/Ni/Zn/Ti (n.º CAS 68186-85-6)

MB4: 99,15 % en peso de homopolímero de propileno (MFR 10,0 g/10 min)
0,25 % en peso de Oro Cinquasia YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona)

[0066] Como agente β-nucleante en los ejemplos se usó Oro Cinquasia YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona) (n.º CAS 1503-48-6), que está disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals,.

[0067] El polímero1 contenía los siguientes aditivos y estabilizadores:

0,25 % en peso de 1,3,5-tri-metil-2,4,6-tris-(3,5-di-tert. butil-4-hidroxifenil) benceno

0,25 % en peso de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-di-tert. butil-4-hidroxifenil)-propionato 0,1 % en peso de tris (2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito

0,03 % en peso de hidrotalcita sintética (SHT)

0,07 % en peso de estearato de calcio

Tabla 1

	Polímero1 [% peso]	MB1 [% peso]	MB2 [% peso]	MB3 [% peso]	MB4 [% peso]
Ejemplo1	98	-	-	-	2
Ejemplo2	98	-	2	-	-
Ejemplo3	96	-	-	2	2
Ejemplo4	98	2	-	-	-

[0068] La Tabla 1 muestra las cantidades usadas del polímero y las mezclas maestras

Tabla 2

	pico 1 [°C]	pico 2 [°C]	HM1 [Jg ⁻¹]	HM2 [Jg ⁻¹]	contenido β [%]	Tk [°C]
Ejemplo1	132,3	147,1	67,5	15,8	81,0	106,7
Ejemplo2	132,0	144,0	48,8	28,9	62,8	108,3
Ejemplo3	133,1	148,4	55,4	15,4	78,2	109,8
Ejemplo4	132,2	147,2	61,7	15,1	80,3	108,2

[0069] La Tabla 2 muestra las cantidades de modificación β de las composiciones de polipropileno de los ejemplos. El Ejemplo1 no está coloreado, la cantidad de modificación β es 81,0 %. Los Ejemplos 2, 3 y 4 son composiciones de polipropileno verde β-nucleado. El Ejemplo2 se realiza usando una mezcla maestra que contiene tanto el pigmento verde como el agente β-nucleante. La composición de polipropileno del Ejemplo2 tiene una cantidad bastante baja de modificación β del 62,8 %. El Ejemplo3 se realiza usando mezclas maestras independientes para el pigmento verde y para el agente β-nucleante. La composición de polipropileno del Ejemplo3 tiene nuevamente una cantidad alta aceptable de modificación β del 78,2 %. El Ejemplo4 se realiza usando una mezcla maestra que contiene el pigmento tanto azul como amarillo así como el agente β-nucleante. La composición de polipropileno del Ejemplo4 tiene nuevamente una cantidad alta aceptable de modificación β del 80,3 %.

Tabla 3

	Prueba de caída de peso de tubos		
	min [mm]	max [mm]	H50 [mm]
Ejemplo2	900	1.200	1.010
Ejemplo3	1.700	2.300	1.987
Ejemplo4	4.000	4.200	4.117

[0070] La Tabla 3 muestra el efecto de la invención sobre la resistencia al impacto de tubos. La prueba de caída de peso de los tubos, realizada a 0 °C, produce un resultado que es más del doble (valores de H50) para el Ejemplo 4 que para el Ejemplo3. Esto es indicativo de una resistencia al impacto incrementada significativamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de polipropileno β -nucleado, de color verde, que tiene un alto contenido de modificación β , caracterizada porque la composición de polipropileno comprende un agente β -nucleante y un pigmento azul inorgánico y un pigmento amarillo inorgánico, en donde
 - 10 (a) el pigmento azul inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7), pigmento azul C.I. 36 (n.º CAS 68187-11-1), pigmento azul C.I. 36:1 (n.º CAS 74665-01-3), pigmento azul C.I. 72 (n.º CAS 68186-87-8), pigmento azul C.I. 29 (n.º CAS 57455-37-5), pigmento azul C.I. 35 (n.º CAS 68187-05-3) y mezclas de los mismos,
 - 15 y
 - (b) el pigmento amarillo inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento amarillo C.I. 53 (n.º CAS 71077-18-4), pigmento amarillo C.I. 119 (n.º CAS 68187-51-9), pigmento amarillo C.I. 157 (n.º CAS 68610-24-2), pigmento amarillo C.I. 161 (n.º CAS 68611-43-8), pigmento amarillo C.I. 162 (n.º CAS 68611-42-7), pigmento amarillo C.I. 163 (n.º CAS 68186-92-5), pigmento amarillo C.I. 164 (n.º CAS 68412-38-4), pigmento amarillo C.I. 184 (n.º CAS 14059-33-7), pigmento amarillo C.I. 189 (n.º CAS 69011-05-8) y mezclas de los mismos.
- 20 2. Composición de polipropileno de color verde según la reivindicación 1, caracterizada porque el pigmento azul inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7), pigmento azul C.I. 36 (n.º CAS 68187-11-1), pigmento azul C.I. 36:1 (n.º CAS 74665-01-3), pigmento azul C.I. 72 (n.º CAS 68186-87-8) y mezclas de los mismos.
- 25 3. Composición de polipropileno de color verde según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el pigmento azul inorgánico es pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7).
4. Composición de polipropileno de color verde según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el pigmento amarillo inorgánico es pigmento amarillo C.I. 184 (n.º CAS 14059-33-7).
- 30 5. Composición de polipropileno de color verde según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el polipropileno se selecciona del grupo compuesto por homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos.
- 35 6. Composición de polipropileno de color verde según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el por lo menos un agente β -nucleante se selecciona del grupo compuesto por dicarboxamida de N,N'-d ciclohexil-2,6-naftaleno, 5,12-dihidro-quino(2,3-b)acridina-7,14-diona, quino(2,3-b)acridina-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona, sales de ácidos dicarboxílicos con por lo menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, y mezclas de los mismos.
- 40 7. Composición de polipropileno de color verde según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el agente β -nucleante comprende quino(2,3-b)acridina-6,7,13,14(5H,12H)-tetrona y 5,12-dihidro-quino(2,3-b)acridina-7,14-diona.
- 45 8. Uso de un agente β -nucleante, un pigmento azul inorgánico, un pigmento amarillo inorgánico y polipropileno para producir una composición de polipropileno β -nucleado, de color verde, que tiene un alto contenido de modificación β , en donde
 - 50 (a) el pigmento azul inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento azul C.I. 28 (n.º CAS 68186-86-7), pigmento azul C.I. 36 (n.º CAS 68187-11-1), pigmento azul C.I. 36:1 (n.º CAS 74665-01-3), pigmento azul C.I. 72 (n.º CAS 68186-87-8), pigmento azul C.I. 29 (n.º CAS 57455-37-5), pigmento azul C.I. 35 (n.º CAS 68187-05-3) y mezclas de los mismos,
 - 55 y
 - (b) el pigmento amarillo inorgánico se selecciona del grupo compuesto por pigmento amarillo C.I. 53 (n.º CAS 71077-18-4), pigmento amarillo C.I. 119 (n.º CAS 68187-51-9), pigmento amarillo C.I. 157 (n.º CAS 68610-24-2), pigmento amarillo C.I. 161 (n.º CAS 68611-43-8), pigmento amarillo C.I. 162 (n.º CAS 68611-42-7), pigmento amarillo C.I. 163 (n.º CAS 68186-92-5), pigmento amarillo C.I. 164 (n.º CAS 68412-38-4), pigmento amarillo C.I. 184 (n.º CAS 14059-33-7), pigmento amarillo C.I. 189 (n.º CAS 69011-05-8) y mezclas de los mismos.
- 60 9. Proceso para producir una composición de polipropileno β -nucleado, de color verde, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, caracterizado porque se mezclan en fusión polipropileno, agente β -nucleante, un pigmento azul inorgánico y un pigmento amarillo inorgánico.

10. Artículo moldeado, caracterizado porque comprende una composición de polipropileno según una de las reivindicaciones 1 a 7.
11. Tubo, caracterizado porque comprende una composición de polipropileno según una de las reivindicaciones 1 a 7.