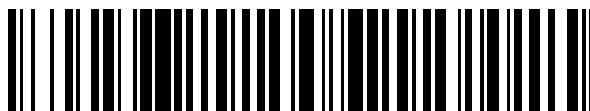


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 876**

51 Int. Cl.:

C08F 210/06 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2008 E 08856432 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2215132**

54 Título: **Proceso de producción de una composición de polipropileno coloreado que tiene un alto contenido de modificación β .**

30 Prioridad:

04.12.2007 EP 07122241

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

03.04.2014

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 2 452 876 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

Proceso de producción de una composición de polipropileno coloreado que tiene un alto contenido de modificación β

5 [0001] Se describe aquí una composición de polipropileno coloreado, en particular con referencia a una composición de polipropileno que contiene un pigmento inorgánico y tiene un alto contenido de modificación β , y a un proceso para producir tal composición de polipropileno.

Antecedentes de la invención

10

[0002] Frecuentemente se usan materiales de polipropileno para tuberías destinadas a varias finalidades, tales como el transporte de fluidos, es decir, el transporte de líquido o gas, tal como p. ej. agua o gas natural, durante el cual el fluido está a presión y/o calentado. En particular, se usan materiales de polipropileno en aplicaciones de fontanería y calefacción, tal como en tuberías y accesorios de agua fría y agua caliente del interior de la casa, sistemas de calefacción por el suelo y por las paredes y conexiones de radiadores.

15

20

[0003] Por la EP1448631 es conocida la técnica de usar polipropileno que cristaliza predominantemente en la modificación β para tuberías de presión que tienen una incrementada resistencia a la presión a largo plazo. El polipropileno que cristaliza predominantemente en la modificación β tiene una incrementada resistencia al impacto en comparación con el polipropileno que cristaliza en la modificación α . Generalmente, cuanto mayor sea la cantidad de β -modificación, tanto mejor será la resistencia al impacto del polipropileno.

25

[0004] La US 2007/0172613 A1 describe concentrados de beta-nucleación y métodos para hacer y usar tales concentrados.

30

[0005] Con respecto a los tubos de polipropileno, la resistencia al impacto de los tubos a menudo se mide mediante el ensayo de impacto por el método del peso en caída libre a 0°C según la norma EN 1411. Para tubos éste es un parámetro más orientado a la práctica, puesto que correlaciona la resistencia del tubo contra la rotura durante la instalación, especialmente a bajas temperaturas.

35

[0006] Además, es habitual usar polipropileno coloreado para estas aplicaciones. Existen una serie de pigmentos orgánicos e inorgánicos que se usan para la producción de polipropileno coloreado. Sin embargo, muchos pigmentos orgánicos son inadecuados para la producción de polipropileno coloreado que tenga un alto contenido de modificación β , porque los pigmentos orgánicos a menudo actúan como fuertes agentes α -nucleantes. Cuando están presentes en un polipropileno tanto agentes α -nucleantes como agentes β -nucleantes, el agente α -nucleante es habitualmente predominante, porque la modificación α se ve termodinámicamente más favorecida que la modificación β .

[0007] Se prefieren los pigmentos inorgánicos para las finalidades anteriormente mencionadas.

40

Objeto de la invención

45

[0008] Se describe aquí un proceso para producir composiciones de polipropileno coloreado que tienen un alto contenido de modificación β , en donde el polipropileno es mezclado en estado de fusión con al menos un pigmento inorgánico y al menos un agente β -nucleante. Los tubos que se producen a base de las composiciones de polipropileno deberán presentar resistencias al impacto más altas que las de los tubos que están hechos de composiciones de polipropileno que fueron producidas mediante procesos del estado de la técnica.

50

[0009] Sorprendentemente, el objeto anteriormente indicado pudo lograrse mediante un proceso en donde a1) se mezcla en estado de fusión polipropileno con al menos un pigmento inorgánico o con un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico que es al menos uno para así obtener un polipropileno coloreado y

55

a2) se mezcla en estado de fusión el polipropileno coloreado con al menos un agente β -nucleante o con un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado, o

b1) se mezcla en estado de fusión polipropileno con al menos un agente β -nucleante o con un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno para así obtener un polipropileno β -nucleado, y

60

b2) se mezcla en estado de fusión el polipropileno β -nucleado con al menos un pigmento inorgánico o con un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico que es al menos uno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado, o

c) se produce un tercer concentrado mezclando en estado de fusión un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico que es al menos uno y un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno, y el polipropileno es mezclado en estado de fusión con el tercer concentrado para así producir la composición de polipropileno β -nucleado coloreado, o

d) se mezclan en estado de fusión un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico que es al menos uno y un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno con el polipropileno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

[0010] Sorprendentemente se ha observado que puede alcanzarse un significativamente más alto contenido de polipropileno que cristaliza en la modificación β mezclando en estado de fusión el polipropileno por separado en primer lugar con el pigmento inorgánico y en segundo lugar con el agente β -nucleante, o viceversa mezclando en estado de fusión polipropileno con un concentrado producido a partir de la mezcla en estado de fusión de concentrados independientes.

[0011] En el proceso anteriormente conocido, el pigmento inorgánico es mezclado íntimamente con el agente β -nucleante y se produce un concentrado mezclando en estado de fusión una poliolefina con esta mezcla. Se obtienen mezclando en estado de fusión este concentrado con polipropileno composiciones de polipropileno coloreado que son producidas mediante el proceso anteriormente conocido. A pesar de que este proceso anteriormente conocido sí tiene algunas ventajas económicas (un paso de mezcla menos), el mismo es insatisfactorio porque tan sólo alcanza contenidos de modificación β que son significativamente más bajos los que se alcanzan con el proceso que aquí se describe.

[0012] En consecuencia, el objeto del proceso que aquí se describe se logra también mediante un proceso en donde polipropileno β -nucleado, que comprende un agente β -nucleante, es mezclado en estado de fusión con al menos un pigmento inorgánico o con un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico que es al menos uno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado. Además, el objeto del proceso que aquí se describe también se logra mediante un proceso en donde polipropileno coloreado que comprende un pigmento inorgánico es mezclado en estado de fusión con al menos un agente β -nucleante o con un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

[0013] Todas las anteriormente mencionadas realizaciones del proceso que aquí se describe hacen uso del mismo principio subyacente, es decir, de la adición por separado de un pigmento inorgánico y un agente β -nucleante al polipropileno. La adición de pigmento inorgánico y agente β -nucleante se hace por separado con respecto al orden en que se lleva a cabo la adición, o al menos se hace por separado con respecto a la ubicación del pigmento inorgánico y del agente β -nucleante, es decir, estando los mismos contenidos en concentrados independientes. El requisito de una adición por separado de pigmento inorgánico y agente β -nucleante se satisface incluso cuando concentrados independientes sean combinados para formar con los mismos un tercer concentrado, antes de ser este tercer concentrado mezclado en estado de fusión con el polipropileno.

[0014] Según una variante del proceso que aquí se describe, la composición de polipropileno coloreado es producida mezclando en estado de fusión polipropileno con el primer y el segundo concentrado. Según una realización ventajosa del proceso que aquí se describe, la composición de polipropileno β -nucleado coloreado es producida mezclando primeramente en estado de fusión polipropileno con el primer concentrado para así producir un polipropileno coloreado, y a continuación mezclando en estado de fusión el polipropileno coloreado con el segundo concentrado para así producir la composición de polipropileno β -nucleado coloreado con alto contenido de modificación β .

[0015] Según otra realización ventajosa del proceso que aquí se describe, la composición de polipropileno β -nucleado coloreado es producida mezclando primeramente en estado de fusión polipropileno con el segundo concentrado para así producir un polipropileno β -nucleado, y mezclando a continuación en estado de fusión el polipropileno β -nucleado con el primer concentrado para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado con alto contenido de modificación β . Según aun otra realización ventajosa del proceso que aquí se describe, la composición de polipropileno β -nucleado coloreado es producida mezclando en estado de fusión polipropileno simultáneamente con el primer y el segundo concentrado, es decir, en un paso de mezcla en estado de fusión.

[0016] La presente invención se refiere a un proceso en donde se mezcla en estado de fusión polipropileno con al menos un pigmento inorgánico verde y al menos un agente β -nucleante; estando dicho proceso caracterizado por el hecho de que un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico verde que es al menos uno y segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno son mezclados en estado de fusión con el polipropileno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado, en donde el pigmento inorgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de

Designación Índice de Color (C.I.)	Fórmula Química (si es conocida)	Número de Registro CAS
Pigmento verde C.I. 17	Cr_2O_3	Nº CAS 68909-79-5
Pigmento verde C.I. 26	CoCr_2O_4	Nº CAS 68187-49-5
Pigmento verde C.I. 50	$\text{Co,Ni,Zn}_2\text{TiO}_4$	Nº CAS 68186-85-6

[0017] En aras de la claridad hay que subrayar que la expresión “pigmento inorgánico” en el contexto de esta invención incluye tan sólo a los pigmentos inorgánicos que no actúan como fuertes agentes β -nucleantes. Los pigmentos que son sales de ácidos orgánicos son también considerados como pigmento orgánico a este respecto.

5 [0018] Los pigmentos que actúan como agentes α -nucleantes preferiblemente no deberán estar presentes en absoluto en las composiciones de polipropileno inventivo, o bien deberán estarlo tan sólo en una cantidad tal que no afecten negativamente a las propiedades deseadas, es decir, principalmente al incrementado contenido de modificación β y por consiguiente a la resistencia al impacto.

10 [0019] La presente invención es aplicable a todas las clases de polipropileno y de composiciones de polipropileno que comprendan polipropileno isotáctico. La isotacticidad del polipropileno puede determinarse ya sea mediante resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -NMR) o bien mediante espectroscopia de infrarrojos. Cuando se la determina mediante ^{13}C -NMR, la isotacticidad se determina como porcentaje de tríadas (% de mm) o bien como porcentaje de pentadas (% de mmmm). Para los polipropilenos isotácticos de la invención que se usan el porcentaje de tríadas (% de mm) es típicamente $> 80\%$, y preferiblemente $> 90\%$, siendo todavía más preferidos valores aún más altos (p. ej. $> 95\%$). Particularmente, la presente invención es aplicable a polipropilenos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos.

20 [0020] El polipropileno según la presente invención típicamente tiene un MFR (MFR = índice de fusión) de 0,05 a 10 g/10 min. a 230°C y bajo una carga de 2,16 kg. En dependencia del uso final deseado, el MFR puede preferiblemente estar situado dentro de la gama de valores que va desde 0,1 hasta 5 g/10 min., y en ciertas realizaciones la presente invención contempla valores del MFR que van desde 0,1 hasta 1 g/10 min., en particular para el uso en aplicaciones de tubos, o bien valores del MFR que van desde 2 hasta 3 g/10 min. para la preparación de artículos preparados mediante operaciones de moldeo.

25 [0021] El polipropileno según la presente invención puede ser preparado usando catalizadores convencionales, incluyendo a los catalizadores de Ziegler-Natta y a los catalizadores de sitio único (incluyendo a los metalocenos), que pueden ser catalizadores soportados. Típicos catalizadores de Ziegler-Natta están descritos p. ej. en la WO 03/042260, que queda incorporada a la presente por referencia con respecto a la descripción de los componentes catalizadores y de las condiciones de polimerización.

Preparación de los polipropilenos

35 Producción de homopolímero de propileno y de copolímero aleatorio de propileno

[0022] El proceso de polimerización para la producción de los copolímeros de propileno aleatorios según la invención puede ser un proceso continuo o un proceso discontinuo que utilice métodos conocidos y opere en fase líquida, opcionalmente en presencia de un diluyente inerte, o bien en fase gaseosa o bien mediante técnicas mixtas en fase líquida-fase gaseosa.

40 [0023] En consecuencia, el copolímero de propileno aleatorio puede ser producido mediante polimerización en proceso unietápico o multietápico de polipropileno y α -olefina y/o etileno, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en lechada, polimerización en solución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Preferiblemente, el copolímero se hace ya sea en un reactor de bucle o bien en dos reactores de bucle, o bien en una combinación de reactor de bucle y reactor de fase gaseosa. Esos procesos son perfectamente conocidos para el experto en la materia.

50 [0024] El proceso preferiblemente se realiza en presencia de un sistema catalizador que es estereoespecífico para polimerizar polipropileno isotáctico.

55 [0025] Es un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar comonomeros de propileno y α -olefina a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 bares. Son catalizadores adecuados los miembros del grupo que consta de catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno. Un experto en la materia es consciente de las distintas posibilidades para producir homopolímero y copolímeros de propileno y simplemente encontrará un procedimiento adecuado para producir adecuados polímeros de los que se usan en la presente invención; véase, p. ej., Nello Pasquini (redactor en jefe) Polypropylene Handbook, Hanser, Munich, 2005, páginas 15 - 141.

60 [0026] Está dentro de los conocimientos del estado de la técnica el preciso control de las condiciones de polimerización y de los parámetros de reacción. Después de haber terminado la polimerización en el primer reactor y en el segundo reactor opcional, el producto consistente en el polímero es recuperado mediante procedimientos convencionales.

[0027] Las partículas de polímero resultantes pueden ser pelletizadas en una extrusora de mezcla convencional con varios aditivos de los que se usan en general en las composiciones de polímero termoplástico, tales como estabilizantes, antioxidantes, agentes neutralizadores de ácidos, absorbentes ultravioleta, agentes antiestática, etc.

- 5 **[0028]** La producción de homopolímero de propileno puede ser llevada a cabo de manera análoga, con la excepción de que no se usa en la polimerización comonomero alguno (etileno).

Copolímero de propileno heterofásico

- 10 **[0029]** Puede producirse un copolímero heterofásico mediante polimerización en proceso multietápico de propileno y etileno y/o una α -olefina, tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en lechada, polimerización en solución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Esos procesos son también perfectamente conocidos para el experto en la materia.

- 15 **[0030]** Un proceso preferido es una combinación de un reactor de bucle de lechada en masa o reactores de bucle de lechada en masa y un reactor de fase gaseosa o reactores de fase gaseosa. Un polímero matriz puede hacerse ya sea en reactores de bucle o bien en una combinación de reactor de bucle y reactor de fase gaseosa.

- 20 **[0031]** El polímero producido de esta manera es transferido al interior de otro reactor, y se polimeriza la fase dispersa, que es un caucho de etileno/ α -olefina. Preferiblemente, este paso de polimerización se hace en una polimerización en fase gaseosa.

- 25 **[0032]** Es un catalizador adecuado para la polimerización de un copolímero de propileno heterofásico cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que sea capaz de polimerizar y copolimerizar propileno y comonomeros a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de 10 a 100 bares. Son catalizadores adecuados los miembros del grupo que consta de catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno.

- 30 **[0033]** Un experto en la materia es consciente de las distintas posibilidades para producir tales sistemas heterofásicos y simplemente encontrará un procedimiento adecuado para producir adecuados copolímeros heterofásicos que puedan ser usados en la presente invención.

[0034] Una composición de poliolefina heterofásica puede también ser producida mezclando y combinando en estado de fusión un homopolímero de propileno con un caucho de etileno/ α -olefina.

- 35 **[0035]** Según una realización preferida del proceso que aquí se describe, el primer concentrado comprende el pigmento inorgánico y polipropileno. Según esta realización, el polipropileno del primer concentrado puede comprender cualquiera de los miembros del grupo que consta de homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos. El (los) polipropileno(s) del primer concentrado puede(n) ser distinto(s) del o idéntico(s) al polipropileno β -nucleado de la composición de polipropileno coloreado.

- 40 **[0036]** Típicamente, el polipropileno del primer concentrado es un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene un contenido de etileno de entre un 1 y un 5% en peso y tiene un MFR de entre 1 y 10 g/10 min. Un polipropileno particularmente preferido para el primer concentrado tiene un contenido de etileno de un 3,7% en peso y un MFR de 2 g/10 min.

- 45 **[0037]** La concentración de pigmento inorgánico en el primer concentrado depende del tipo de pigmento, pero generalmente puede ser de entre un 5 y un 30% en peso, sobre la base del peso del concentrado.

- 50 **[0038]** La cantidad de concentrado es también dependiente del tipo de pigmento y de su concentración en el primer concentrado, y es generalmente de entre un 0,5 y un 10% en peso sobre la base del peso de la composición de polipropileno. Preferiblemente, la cantidad de concentrado es de entre un 1 y un 5% en peso, y típicamente de poco más o menos un 2% en peso.

- 55 **[0039]** En general el proceso que aquí se describe es aplicable a todos los pigmentos inorgánicos. Son en particular adecuados para el proceso los pigmentos que se enumeran en la tabla siguiente.

Designación Índice de Color (C.I.)	Fórmula Química (si es conocida)	Número de Registro CAS
Pigmento verde C.I. 17	Cr_2O_3	Nº CAS 68909-79-5
Pigmento rojo C.I. 101	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Nº CAS 1309-37-1
Pigmento amarillo C.I. 53	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Sb})\text{O}_2$	Nº CAS 71077-18-4
Pigmento amarillo C.I. 119	ZnFe_2O_4	Nº CAS 68187-51-9
Pigmento amarillo C.I. 157	$2\text{NiO} \cdot 3\text{BaO} \cdot 17\text{TiO}_2$	Nº CAS 68610-24-2
Pigmento amarillo C.I. 161	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_2$	Nº CAS 68611-43-8
Pigmento amarillo C.I. 162	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{O}_2$	Nº CAS 68611-42-7
Pigmento amarillo C.I. 163	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{W})\text{O}_2$	Nº CAS 68186-92-5
Pigmento amarillo C.I. 164	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Sb})\text{O}_2$	Nº CAS 68412-38-4
Pigmento amarillo C.I. 184	$\text{BiVO}_4/(\text{Bi}, \text{Mo}, \text{V})\text{O}_3$	Nº CAS 14059-33-7
Pigmento amarillo C.I. 189	$(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{W})\text{O}_2$	Nº CAS 69011-05-8
Pigmento azul C.I. 28	CoAl_2O_4	Nº CAS 68186-86-7
Pigmento azul C.I. 36	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	Nº CAS 68187-11-1
Pigmento azul C.I. 36:1	$(\text{Zn}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$	Nº CAS 74665-01-3
Pigmento azul C.I. 72	$(\text{Co}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$	Nº CAS 68186-87-8
Pigmento verde C.I. 26	CoCr_2O_3	Nº CAS 68187-49-5
Pigmento verde C.I. 50	$(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$	Nº CAS 68186-85-6
Pigmento marrón C.I. 24	$(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	Nº CAS 68186-90-3
Pigmento marrón C.I. 29	$(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$	Nº CAS 12737-27-8
Pigmento marrón C.I. 33	$(\text{ZnFe})\text{FeCr}_2\text{O}_4$	Nº CAS 68186-88-9
Pigmento marrón C.I. 35	$\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_3$	Nº CAS 68187-09-7
Pigmento marrón C.I. 37	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_2$	Nº CAS 70248-09-8
Pigmento marrón C.I. 39	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Cr}_2\text{O}_4$	Nº CAS 71750-83-9
Pigmento marrón C.I. 40	$(\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$	Nº CAS 69991-68-0
Pigmento marrón C.I. 43	$(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	Nº CAS 12062-81-6
Pigmento naranja C.I. 75		Nº CAS 12014-93-6
Pigmento naranja C.I. 78		Nº CAS 12014-93-6 + 12031-49-1
Pigmento rojo C.I. 265		Nº CAS 12014-93-6
Pigmento rojo C.I. 275		Nº CAS 12014-93-6
Pigmento azul C.I. 29	$\text{Na}_{6-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$	Nº CAS 57455-37-5
Pigmento morado C.I. 15	$\text{Na}_{6-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$	Nº CAS 12769-96-9
Pigmento morado C.I. 16	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	Nº CAS 10101-66-3

[0040] Uno de los colores habituales que se usa para materiales de este tipo es el verde. El color verde se logra mediante el uso de pigmentos inorgánicos específicos, y especialmente de los pigmentos *Pigmento Verde C.I. 17*, *Pigmento Verde C.I. 26* y *Pigmento Verde C.I. 50* (véase *Plastics Additives Handbook*, 5ª Edición, Redactado por el Dr. Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Munich 2001, p. 849).

[0041] Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 17 es Cr_2O_3 . Este pigmento está también identificado mediante el Nº CAS 68909-79-5. Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 26 es CoCr_2O_4 . Este pigmento está también identificado por el Nº CAS 68187-49-5. Químicamente, el Pigmento Verde C.I. 50 es $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})_2\text{TiO}_4$. Este pigmento está también identificado por el Nº CAS 68186-85-6.

[0042] Es especialmente preferido de entre los pigmentos verdes inorgánicos anteriormente mencionados el pigmento verde identificado por el Nº CAS 68186-85-6.

[0043] Según una realización preferida del proceso que aquí se describe, el segundo concentrado comprende el agente β -nucleante y polipropileno. Según esta realización el polipropileno del segundo concentrado puede comprender a cualquiera de los miembros del grupo que consta de homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos. El (los) polipropileno(s) del segundo concentrado puede(n) ser distinto(s) del o idéntico(s) al polipropileno β -nucleado de la composición de polipropileno coloreado.

[0044] Típicamente, el polipropileno del segundo concentrado es un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno que tiene un contenido de etileno de hasta un 5% en peso y tiene un MFR de entre 1 y 20 g/10 min. Un polipropileno particularmente preferido para el segundo concentrado es un homopolímero de propileno que tiene un MFR de 10 g/10 min.

[0045] La concentración de agente β -nucleante en el segundo concentrado es marcadamente dependiente del tipo de agente nucleante, pero generalmente puede ser de entre un 0,005 y un 10% en peso, sobre la base del peso del concentrado.

[0046] La cantidad de concentrado es también dependiente del tipo de agente β -nucleante y de su concentración en el segundo concentrado, y es generalmente de entre un 0,5 y un 10% en peso sobre la base del peso de la composición de polipropileno. Preferiblemente, la cantidad de concentrado es de entre un 1 y un 5% en peso, y típicamente de poco más o menos un 2% en peso.

[0047] Los concentrados de cualquier clase se producen típicamente mediante el procedimiento siguiente: combinando el polipropileno que se usa para el concentrado en forma de polvo o de gránulos con el pigmento o el agente nucleante y con opcionalmente aditivos adicionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y mezclando, homogeneizando y pelletizando la mezcla. Son dispositivos de mezcla en estado de fusión adecuados para este proceso los miembros del grupo que consta de amasadoras discontinuas y continuas, extrusionadoras de doble husillo y extrusionadoras de un solo husillo con especiales secciones de mezcla y coamasadoras. El tiempo de permanencia debe elegirse de forma tal que se alcance un suficientemente alto grado de homogeneización.

[0048] Según la presente invención, la composición de polipropileno es al menos parcialmente cristalizada en la modificación β . Preferiblemente, la cantidad de cristalinidad β de la composición de polipropileno es de al menos un 60%, más preferiblemente de al menos un 70%, y más preferiblemente de al menos un 75%.

[0049] Son tipos adecuados de agentes β -nucleantes:

- compuestos de diamida que son del tipo de los derivados de ácidos dicarboxílicos y se obtienen a partir de monoaminas cicloalquílicas de C_5 - C_8 o monoaminas aromáticas de C_6 - C_{12} y ácidos dicarboxílicos alifáticos de C_5 - C_8 , cicloalifáticos de C_5 - C_8 o aromáticos de C_6 - C_{12} , como p. ej.
 - Compuestos de N,N' -di- C_5 - C_8 -cicloalquil-2,6-naftalenodicarboxamida tales como N,N' -díciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida y N,N' -díciclooctil-2,6-naftalenodicarboxamida,
 - Compuestos de N,N' -di- C_5 - C_8 -cicloalquil-4,4-bifenildicarboxamida tales como N,N' -díciclohexil-4,4-bifenildicarboxamida y N,N' -díciclopentil-4,4-bifenildicarboxamida,
 - Compuestos de N,N' -di- C_5 - C_8 -cicloalquiltireftalamida tales como N,N' -díciclohexiltireftalamida y N,N' -díciclopentiltireftalamida,
 - Compuestos de N,N' -di- C_5 - C_8 -cicloalquil-1,4-ciclohexanodicarboxamida tales como N,N' -díciclohexil-1,4-ciclohexanodicarboxamida y N,N' -díciclohexil-1,4-ciclopentanodicarboxamida,
- compuestos de diamida que son del tipo de los derivados de diaminas y se obtienen a partir de ácidos monocarboxílicos cicloalquílicos de C_5 - C_8 o ácidos monocarboxílicos aromáticos de C_6 - C_{12} y diaminas cicloalifáticas de C_5 - C_8 o aromáticas de C_6 - C_{12} , como p. ej.
 - Compuestos de N,N' - C_6 - C_{12} -arileno-bis-benzamida tales como N,N' -p-fenileno-bis-benzamida y N,N' -1,5-naftaleno-bis-benzamida,
 - Compuestos de N,N' - C_5 - C_8 -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- C_6 - C_{12} -arileno-bis- C_5 - C_8 -cicloalquilcarboxamida tales como N,N' -1,5-naftaleno-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N' -1,4-fenileno-bis-ciclohexanocarboxamida, y
 - Compuestos de N,N' - C_5 - C_8 -cicloalquil-bis-ciclohexanocarboxamida tales como N,N' -1,4-ciclopentano-bis-ciclohexanocarboxamida y N,N' -1,4-ciclohexano-bis-ciclohexanocarboxamida,
- compuestos de diamida que son del tipo de los derivados de aminoácidos y se obtienen a partir de la reacción de amidación de C_5 - C_8 -alquil-, C_5 - C_8 -cicloalquil- o C_6 - C_{12} -arilaminoácidos, cloruros de ácidos C_5 - C_8 -alquil-, C_5 - C_8 -cicloalquil- o C_6 - C_{12} -aromático-monocarboxílicos y alquilmonoaminas de C_5 - C_8 , cicloalquilmonoaminas de C_5 - C_8 o monoaminas aromáticas de C_6 - C_{12} , como p. ej.
 - N -fenil-5-(N -benzoilamino)pentanoamida y N -ciclohexil-4-(N -ciclohexil-carbonilamino)benzamida.

[0050] Son adicionales agentes β -nucleantes adecuados:

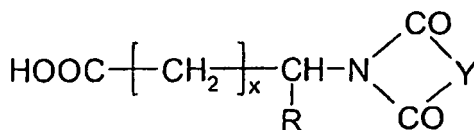
- compuestos del tipo de las quinacridonas, como p. ej. quinacridona, dimetilquinacridona y dimetoxiquinacridona,
- compuestos del tipo de las quinacridonaquinonas, como p. ej. quinacridonaquinona, un cristal mixto de 5,12-dihidro(2,3b)acridina-7,14-diona con quino(2,3b)acridina-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrona y dimetoxiquinacridonaquinona, y
- compuestos del tipo de las dihidroquinacridonas, como p. ej. dihidroquinacridona, dimetoxidihidroquinacridona y dibenzodihidroquinacridona.

[0051] Aun otros adecuados agentes β -nucleantes son:

- sales de ácidos dicarboxílicos con metales del grupo II de la tabla periódica, y particularmente sales de ácidos dicarboxílicos con al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, como p. ej. sal cálcica del ácido pimélico y sal cálcica del ácido subérico; y
- mezclas de ácidos dicarboxílicos y sales de metales del grupo IIa del sistema periódico.

[0052] Son aun otros adecuados agentes β -nucleantes:

- sales de metales del grupo IIa del sistema periódico e imidoácidos de fórmula



en donde $x = 1$ a 4 ; $\text{R} = \text{H}$, $-\text{COOH}$, alquilo de C_1 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_8 o arilo de C_6 - C_{12} , e $\text{Y} =$ alquilo de C_1 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_8 o residuos aromáticos de C_6 - C_{12} bivalentes C_6 - C_{12} -arilsustituidos, como p. ej. sales cálcicas de ftaloilglicina, hexahidroftaloilglicina, N-ftaloilalanina y/o N-4-metilftaloilglicina.

[0053] Son agentes β -nucleantes especialmente adecuados cualquiera o mezclas de los miembros del grupo que consta de N,N'-díciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida, los agentes β -nucleantes de la EP 177961 y los de la EP 682066, quedando la descripción de dichas publicaciones de patente incorporada a la presente por referencia.

[0054] Son agentes β -nucleantes particularmente preferidos los miembros del grupo que consta de N,N'-díciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida, 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 al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, y mezclas de los mismos.

[0055] Tales agentes β -nucleantes pueden emplearse en cantidades que van desde un 0,0001 hasta un 2,0% en peso, preferiblemente desde un 0,001 hasta un 1,0% en peso, más preferiblemente desde un 0,003 hasta un 0,3% en peso, y con la máxima preferencia desde un 0,003 hasta un 0,25% en peso, sobre la base del peso de la composición de polipropileno final. Los agentes β -nucleantes preferidos seleccionados de entre los pigmentos de quinacridona que se han ilustrado anteriormente preferiblemente se usan en cantidades de un 0,001 a un 0,01% en peso, tal como un 0,005% en peso, mientras que otros agentes β -nucleantes preferidos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de sales de metales del Grupo II de ácidos carboxílicos dibásicos, tales como la sal cálcica del ácido pimérico y la sal cálcica del ácido subérico, preferiblemente se emplean en cantidades de un 0,05 a un 0,3% en peso, tal como de un 0,2% en peso.

[0056] La composición de polipropileno de la presente invención puede además comprender aditivos habituales y sustancias auxiliares, tal como hasta un 40% en peso de cargas, de un 0,01 a un 2,5% en peso de estabilizantes, de un 0,01 a un 1% en peso de adyuvantes al procesamiento, y de un 0,1 a un 1% en peso de agentes antiestática.

[0057] Las composiciones de polipropileno de la presente invención preferiblemente se producen a base de combinar el polipropileno y el primer y el segundo concentrado en forma de polvo o gránulos y opcionalmente adicionales aditivos en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y a base de fundir, homogeneizar y pelletizar la mezcla. Son dispositivos de mezcla en estado de fusión adecuados para este proceso los miembros del grupo que consta de amasadoras discontinuas y continuas, extrusionadoras de doble husillo y extrusionadoras de un solo husillo con secciones de mezcla especiales y coamasadoras.

Además, las composiciones de polipropileno coloreado que también aquí se describen pueden producirse a base de combinar el primero y el segundo concentrado y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y fundir, homogeneizar y pelletizar la mezcla para así producir un tercer concentrado. El tercer concentrado es entonces combinado con el polipropileno y opcionalmente aditivos adicionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y fundiendo, homogeneizando y pelletizando la mezcla para así producir la composición de polipropileno coloreado.

Las composiciones de polipropileno β -nucleado coloreado que también aquí se describen pueden adicionalmente producirse a base de combinar el polipropileno y el pigmento inorgánico del primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y fundir, homogeneizar y pelletizar la mezcla para así obtener un polipropileno coloreado. A continuación el polipropileno coloreado es combinado con el agente β -nucleante o el segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante y opcionales aditivos en un dispositivo de mezcla en estado de fusión, y se funde, se homogeneiza y se pelletiza la mezcla para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

Las composiciones de polipropileno β -nucleado coloreado que también aquí se describen pueden adicionalmente producirse a base de combinar el polipropileno y el agente β -nucleante o el segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y fundir, homogeneizar y pelletizar la mezcla para así obtener un polipropileno β -nucleado. A continuación el polipropileno β -nucleado es combinado con el pigmento inorgánico o el primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión, y se funde, se homogeneiza y se pelletiza la mezcla para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

Las composiciones de polipropileno β -nucleado coloreado que también aquí se describen pueden adicionalmente producirse a base de combinar un polipropileno coloreado que comprenda un pigmento inorgánico con un agente β -nucleante o un segundo concentrado que comprenda el agente β -nucleante y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y mezclar, homogeneizar y pelletizar la mezcla para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

Las composiciones de polipropileno β -nucleado coloreado que también aquí se describen pueden adicionalmente producirse a base de combinar un polipropileno β -nucleado que comprenda un agente β -nucleante con un pigmento inorgánico o un primer concentrado que comprenda un pigmento inorgánico y aditivos opcionales en un dispositivo de mezcla en estado de fusión y mezclar, homogeneizar y pelletizar la mezcla para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado.

[0058] En todos los casos que se han mencionado anteriormente los tiempos de permanencia deben elegirse de forma tal que se alcance un suficientemente alto grado de homogeneización.

[0059] De acuerdo con esto, la presente invención aporta artículos moldeados preparados usando la composición de polipropileno β -nucleado coloreado como la que aquí se define. Preferiblemente, el artículo moldeado es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de tubos, accesorios y otros artículos necesarios para las conexiones de tuberías. Las tuberías como las preparadas a partir de la composición de polipropileno según la presente invención pueden ser empleadas con varias finalidades, y en particular las tuberías según la presente invención pueden ser empleadas como tuberías de agua caliente para aplicaciones domésticas y tuberías que se usen con finalidades industriales, tal como para transportar fluidos calientes y/o a presión así como fluidos no a presión.

[0060] Los tubos hechos a partir de las composiciones de polipropileno β -nucleado coloreado de la invención pueden producirse con extrusionadoras de tubos estándar tales como extrusionadoras de un solo husillo con una relación longitud/diámetro de 20 a 40 o extrusionadoras de doble husillo o cascadas de extrusionadoras de homogeneización (de un solo husillo o de doble husillo). Con carácter opcional puede usarse adicionalmente entre la extrusionadora y el cabezal de matriz anular una bomba de masa fundida y/o un mezclador estático. Son posibles matrices de forma anular con diámetros que vayan desde aproximadamente 16 hasta 2000 mm e incluso más.

[0061] Después de haber salido de la matriz anular, el tubo se saca sobre un mandril de calibración, lo cual va habitualmente acompañado de un enfriamiento del tubo mediante refrigeración por aire y/o refrigeración por agua, opcionalmente también con refrigeración interna por agua.

Ejemplos

Métodos de medición

Índice de fusión MFR

[0062] El índice de fusión (MFR) fue medido según la norma ISO 1133, a 230°C y con una carga de 2,16 kg (MFR 2,16 kg/230°C).

Contenido de comonomeros

[0063] El contenido de etileno en polipropileno fue medido mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Se preparó mediante prensado en caliente una película delgada de la muestra (con un espesor de aproximadamente 250 μm). El área del pico de absorción de $-\text{CH}_2-$ (a 800 - 650 cm^{-1}) fue medida con espectrómetro Perkin Elmer FTIR 1600. El método fue calibrado mediante los datos del contenido de etileno medidos mediante ^{13}C NMR.

Determinación de la cristalinidad β

[0054] La cristalinidad β fue determinada mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La DSC se efectuó según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 con una velocidad de barrido de 10°C/min. La cantidad de modificación β fue calculada a partir del segundo calor mediante la fórmula siguiente:

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

[0065] Puesto que la modificación β , termodinámicamente inestable, empieza a transformarse en la modificación α , más estable, a temperaturas de más de 150°C, una parte de la modificación β es transferida dentro del proceso de calentamiento de la medición por calorimetría diferencial de barrido. Por consiguiente, la cantidad de β -PP determinada mediante DSC es menor que cuando se la mide según el método de Turner-Jones mediante WAXS (WAXS = dispersión de rayos X a ángulo grande) (A. Turner-Jones et al., Makromol. Chem 75 (1964) 134).

[0066] La expresión "segundo calor" significa que la muestra es calentada según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 por primera vez, y es luego enfriada hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 20°C/min. La muestra es luego calentada por segunda vez, también según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2. Este segundo calor es relevante para la medición y el cálculo.

[0067] Durante el "primer calor" es destruida toda la historia térmica de la muestra que da lugar a una distinta estructura cristalina, que típicamente tiene su origen en las distintas condiciones de procesamiento y/o en los distintos métodos de procesamiento. Usando el segundo calor para la determinación de la cristalinidad β , es posible comparar muestras independientemente de la manera cómo las muestras fueron originalmente fabricadas.

[0068] La resistencia al impacto de los tubos por el método del peso en caída libre se determina según la norma EN 1411 en tubos de 32 mm de diámetro con un espesor de pared de 4,4 mm, a 0°C. Se calcula el valor H50 en milímetros.

Producción de los Tubos

[0069] Los tubos fueron producidos aportando la composición de polipropileno en forma de pellets al interior de una extrusora de tubos Cincinnati convencional para su extrusión con una velocidad de línea de aproximadamente 1 m/min. para así formar tubos de 32 mm de diámetro con un espesor de pared de 4,4 mm.

Materiales usados

[0070] **Polímero 1:** copolímero aleatorio de propileno con etileno. Contenido de etileno 3,6% en peso. MFR = 0,2 g/10 min. (2,16 kg, 230°C).

MB1: 77,01% en peso de copolímero de propileno (3,7% en peso de etileno, MFR 2,0 g/10 min.)
16,0% en peso de óxido de Co/Ni/Zn/Ti, P. Verde 50 (N° CAS 68186-85-6)
0,25% en peso de Cinquasia Gold YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona)

MB2: 77,26% en peso de copolímero de propileno (3,7% en peso de etileno, MFR 2,0 g/10 min.)
16,0% en peso de óxido de Co/Ni/Zn/Ti, P. Verde 50 (N° CAS 68186-85-6)

MB3: 99,15% en peso de homopolímero de propileno (MFR 10,0 g/10min.)
0,25% en peso de Cinquasia Gold YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona)

[0071] El producto Cinquasia Gold YT-923-D (pigmento naranja 48 de quinacridona) (N° CAS 1503-48-6), que es suministrado comercialmente por la Ciba Specialty Chemicals, fue usado como agente β -nucleante en los ejemplos.

[0072] El polímero 1 contenía los siguientes aditivos y estabilizantes:

un 0,25% en peso de 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-diterbutil-4-hidroxifenil)benceno

un 0,25% en peso de pentaeritritil-tetraquis(3-(3',5'-diterbutil-4-hidroxifenil)-propionato

un 0,1% en peso de tris (2,4-di-t-butilfenil)fosfito

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

un 0,07% en peso de estearato cálcico

Tabla 1

	Polímero 1 [% en peso]	MB1 [% en peso]	MB2 [% en peso]	MB3 [% en peso]
Ejemplo 1	98	-	-	2
Ejemplo 2	96	-	2	2
Ejemplo 3	98	2	-	-

La Tabla 1 indica las cantidades usadas de los polímeros y concentrados

Tabla 2

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

La Tabla 2 muestra el efecto de la invención. Cuando el agente β -nucleante y el pigmento son aportados de manera dosificada por medio de concentrados independientes como en el Ejemplo 2, es de nuevo posible alcanzar un contenido de modificación β casi tan alto como en el Ejemplo 1, donde no se usó pigmento.

Tabla 3

	Ensayo del tubo con peso en caída libre		
	mín. [mm]	máx. [mm]	H50 [mm]
Ejemplo 2	1700	2300	1987
Ejemplo 3	900	1200	1010

[0073] Se muestra en la Tabla 3 el efecto del incrementado contenido de modificación β . El ensayo de los tubos por el método del peso en caída libre, llevado a cabo a 0°C, da un resultado que es casi el doble de alto (valores H50) para el Ejemplo 2 en comparación con el Ejemplo 3. Esto es indicativo de una resistencia al impacto significativamente incrementada.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción de una composición de polipropileno β -nucleado coloreado que tiene un alto contenido de modificación β , en donde el polipropileno es mezclado en estado de fusión con al menos un pigmento inorgánico verde y al menos un agente β -nucleante, **caracterizado por el hecho de que** un primer concentrado que comprende el pigmento inorgánico verde que es al menos uno y un segundo concentrado que comprende el agente β -nucleante que es al menos uno son mezclados en estado de fusión con el polipropileno para así obtener la composición de polipropileno β -nucleado coloreado, en donde el pigmento inorgánico es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de

Designación Índice de Color (C.I.)	Fórmula Química (si es conocida)	Número de Registro CAS
Pigmento verde C.I. 17	Cr_2O_3	Nº CAS 68909-79-5
Pigmento verde C.I. 26	CoCr_2O_4	Nº CAS 68187-49-5
Pigmento verde C.I. 50	$\text{Co,Ni,Zn})_2\text{TiO}_4$	Nº CAS 68186-85-6
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el polipropileno es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno, copolímeros heterofásicos de propileno y mezclas de los mismos.
3. Proceso según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** el pigmento verde inorgánico comprende el pigmento verde identificado por el Nº CAS 68186-85-6.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** el agente β -nucleante que es al menos uno es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de N,N'-diciclohexil-2,6-naftalenodicarboxamida, 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 al menos 7 átomos de carbono con metales del grupo II de la tabla periódica, y mezclas de los mismos.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por el hecho de que** 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.
6. Composición de polipropileno β -nucleado coloreado, **caracterizada por el hecho de que** se la obtiene mediante un proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
7. Artículo moldeado, **caracterizado por el hecho de que** comprende una composición de polipropileno según la reivindicación 6.
8. Tubo, **caracterizado por el hecho de que** comprende una composición de polipropileno según la reivindicación 6.