

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 667**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11713305 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2558529**

54 Título: **Composición para moldeo por soplado**

30 Prioridad:

19.04.2010 US 342748 P
12.04.2010 EP 10159648

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2016

73 Titular/es:

OMYA DEVELOPMENT AG (100.0%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

HERSCHE, EMIL y
BURKHALTER, RENÉ

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 586 667 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 para moldeo por soplado

La presente invención se refiere a una composición que es útil para la preparación de artículos moldeados por soplado tales como botellas.

5 El moldeo por soplado, en particular, el moldeo por soplado de extrusión es un proceso comúnmente conocido para la preparación de botellas. El polietileno se utiliza con frecuencia en el moldeo por soplado de extrusión, ya que tiene una capacidad de procesamiento beneficiosa y permite lograr altas velocidades de extrusión sin rotura o hundimiento de la masa fundida de polímero que sale de la matriz.

10 Para una serie de aplicaciones, se desea que el artículo moldeado por soplado tenga una alta rigidez con el fin de obtener una carga superior alta. Sin embargo, para cumplir con este requisito, la rigidez máxima alcanzable de los materiales de polietileno todavía necesita ser mejorada.

Se sabe que la presencia de cargas inorgánicas puede mejorar la rigidez de un material polimérico tal como el polietileno. La sustitución de una parte de polímero por la carga inorgánica también puede mejorar la huella de carbono.

15 Otro enfoque para mejorar las propiedades de rigidez es reemplazar parcialmente polietileno por polipropileno. Sin embargo, en general, las resinas de polietileno de alta densidad (HDPE) destinadas a aplicaciones de moldeo por soplado tienen mejor capacidad de procesamiento (resistencia en estado fundido) que el polipropileno. En otras palabras, el aumento de la rigidez de una fracción del MFI del HDPE a través de la adición de un polipropileno de bajo MFI que tiene una rigidez mayor que la respectiva del HDPE afecta, de forma negativa, a la resistencia en estado fundido de la mezcla polimérica fundida. Por lo tanto, la mezcla fundida de dichas resinas de HDPE y PP resulta en una mayor rigidez a costa de la capacidad de procesamiento. Por lo tanto, sigue siendo un reto mejorar una de estas propiedades, manteniendo la otra propiedad a un alto nivel.

20 Otra propiedad que es importante para artículos moldeados por soplado es la resistencia al impacto, es decir, la capacidad de un material para resistir la carga de choque. Como se ha mencionado anteriormente, se conoce la adición de cargas inorgánicas para mejorar la rigidez de una composición de polímero. Sin embargo, esto podría tener un efecto perjudicial en la resistencia al impacto. Por lo tanto, la rigidez y la resistencia al impacto pueden ser propiedades en conflicto.

25 Teniendo en cuenta las afirmaciones anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición que tenga un mejor equilibrio entre las propiedades de capacidad de procesamiento, rigidez e impacto. También un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo moldeado por soplado que se pueda preparar mediante un proceso de moldeo por soplado estándar con una mayor eficiencia (es decir, una tasa de producción más alta), y muestra un buen equilibrio entre las propiedades de rigidez y de impacto.

30 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el objetivo se resuelve proporcionando un artículo moldeado por soplado, que comprende una composición que comprende

35 (i) un polipropileno que tiene, un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de menos de 2,0 g/10 min,

- un módulo de flexión desde 1200 hasta 2400 MPa,
- una densidad desde 0,895 hasta 0,910 g/cm³,

(ii) un polietileno de alta densidad que tiene un índice de fluidez MFI (190 °C, 2,16 kg) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min,

40 (iii) una carga inorgánica;

en la que el artículo moldeado por soplado es una botella, un recipiente de cuello ancho, un bote o un tambor.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención tiene una resistencia en estado fundido de al menos 24 cN.

45 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, el objetivo se resuelve proporcionando una composición que comprende

- (i) un polipropileno,
- (ii) un polietileno de alta densidad,
- (iii) una carga inorgánica,

en la que la composición tiene una resistencia en estado fundido de al menos 24 cN.

Preferiblemente, el polietileno que está presente en la composición de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, tiene un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de menos de 2,0 g/10 min, un módulo de flexión desde 1200 hasta 2.400 MPa, y una densidad desde 0,895 hasta 0,910 g/cm³.

- 5 Preferiblemente, el polietileno de alta densidad que está presente en la composición de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención tiene un índice de fluidez MFI (190 °C, 2,16 kg) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min.

10 Si se utiliza una mezcla de componentes (i) a (iii), que cumplan con los requisitos definidos anteriormente para el primer y segundo aspecto de la presente invención, la composición resultante muestra una buena capacidad de procesamiento, en particular, en un proceso de moldeo por soplado, mientras que sigue proporcionando una alta rigidez y una resistencia al impacto. Los artículos moldeados por soplado preparados a partir de estas mezclas, tales como botellas, muestran propiedades beneficiosas tales como una alta carga superior.

15 La alta resistencia en estado fundido mejora la capacidad de procesamiento, es decir, el polímero puede procesarse a velocidades de extrusión más elevadas sin rotura y/ o hundimiento de la masa fundida de polímero que sale de la matriz. El hundimiento se caracteriza como una reducción local en el diámetro a lo largo de la longitud de un parison a medida que se hace más largo.

Si no se indica lo contrario, las siguientes afirmaciones se aplican tanto al primero como al segundo aspecto de la presente invención.

20 Preferentemente, el polipropileno tiene un MFI (230 °C, 2,16 kg) de 1,8 g/10 min o menos, más preferiblemente de menos de 1,0 g/10 min. En una realización preferida, el polipropileno tiene un MFI (230 °C, 2,16 kg) desde 0,1 g/10 min hasta menos de 2,0 g/10 min, más preferiblemente desde 0,1 g/10 min hasta 1,8 g/10 min, aún más preferiblemente desde 0,3 hasta menos de 1,0 g/10 min.

El índice de fluidez MFI (a veces también denominado como tasa de fluidez MFR) es una medida de la facilidad de flujo de una masa fundida de polímero termoplástico. El MFI se relaciona principalmente con el peso molecular de un polímero. Cuanto mayor sea el peso molecular de un polímero, menor es la tasa de fluidez.

25 En un modo de realización preferido, el polipropileno tiene un módulo de flexión desde 1200 hasta 2000 MPa.

Preferentemente, el polipropileno tiene una densidad desde 0,900 hasta 0,904 g/cm³.

En un modo de realización preferido, el polipropileno es un polipropileno heterofásico que comprende una matriz hecha de un homo propileno y/ o copolímero y una fase elastomérica dispersada en la matriz.

30 Si la matriz está hecha de un copolímero de propileno, posiblemente en combinación con un propileno homopolímero, dicho copolímero de propileno comprende preferiblemente unidades de comonomero derivadas de etileno y/o una C₄₋₈ alfa-olefina.

35 Como es conocido por el experto en la materia, el polipropileno que forma la matriz se puede preparar en un primer reactor de polimerización, posiblemente en combinación con un segundo reactor, en configuración en serie, y luego se puede transferir a un reactor de polimerización posterior, donde en la fase elastomérica, se prepara, preferiblemente, un copolímero de propileno-etileno o propileno copolímero /C₄₋₈ alfa-olefina en presencia del polímero matriz y se dispersa íntimamente dentro de la matriz.

En la presente invención, el término "matriz" debe interpretarse en su significado comúnmente aceptado, es decir, se refiere a una fase continua (en la presente invención una fase continua de homo propileno o de copolímero) en la que dominios de goma aislada o discreta (por ejemplo, goma de etileno-propileno EPR) se dispersan íntimamente.

40 Preferentemente, el homo propileno y/ o copolímero de la matriz tiene una cristalinidad de al menos un 45%, más preferiblemente al menos un 50%, medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la presente invención, el término "fase elastomérica" o "dominios de goma" debe interpretarse en su significado comúnmente aceptado, es decir, se refiere a una fase de polímero más o menos similar a la goma amorfa.

45 Preferiblemente, la fase elastomérica es un copolímero de propileno/ etileno y/ o propileno/ copolímero C₄₋₈ alfa-olefina, tal como un elastómero de etileno-propileno (EPR).

Preferiblemente, la cantidad de la fase elastomérica en el polipropileno heterofásico es desde un 3% hasta un 35% en peso, más preferiblemente desde un 5% hasta un 35% en peso, incluso más preferiblemente desde un 5% hasta un 25% en peso o desde un 5% hasta un 15% en peso.

Preferentemente, el polipropileno, más preferentemente el polipropileno heterofásico tiene una cantidad de solubles en xileno en frío (XCS) desde un 3% hasta un 35% en peso, más preferiblemente desde un 5% hasta un 35% en peso, incluso más preferiblemente desde un 5% hasta un 25% en peso o desde un 5% hasta un 15% en peso.

5 La cantidad de solubles en xileno en frío (XCS) es un parámetro que se utiliza con frecuencia para determinar la cantidad de elastómero y/ o componentes amorfos dentro de una composición de polímero (a veces también denominado solubles en xileno XS). El método de medición se describe con más detalle a continuación bajo el título "Métodos de medición". En una primera aproximación, la cantidad de solubles en xileno en frío XCS se corresponde con la cantidad de goma y la cantidad de aquellas cadenas poliméricas de la matriz con bajo peso molecular y baja estereoregularidad.

10 Preferentemente, el polipropileno, más preferentemente el polipropileno heterofásico tiene una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno y/ o una C₄₋₈ alfa-olefina desde un 1,5% hasta un 30% en peso, más preferiblemente desde un 4% hasta un 30% en peso, incluso más preferiblemente desde un 6% hasta un 20% en peso o desde un 6% hasta un 10% en peso.

15 En un modo de realización preferido, el polipropileno heterofásico se modifica por reacción con un agente de acoplamiento seleccionado entre, una azida de alquilo, una azida de arilo, un azidoformato, una azida de fosforilo, una azida fosfínico, una azida de sililo, o cualquier mezcla de los mismos. Preferiblemente, el agente de acoplamiento es poli(sulfonil azida).

Con respecto a los agentes de acoplamiento adecuados para la modificación reactiva, se puede hacer referencia a WO 99/10424. Se puede hacer también referencia a WO 00/78858 y a WO 2001 /092403.

20 Preferentemente, el polipropileno tiene un punto de fusión de al menos 158 °C, más preferiblemente de al menos 160 °C, incluso más preferiblemente de al menos 162 °C, medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El polipropileno se puede preparar usando un catalizador conocido en el campo de la técnica relevante, tal como un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de una única ubicación (por ejemplo un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida). Preferiblemente, se usa un catalizador de metaloceno.

25 Un polipropileno que tiene las propiedades descritas anteriormente se puede preparar por métodos comúnmente conocidos por un experto en la materia. Se puede hacer referencia, por ejemplo, a la "Guía del propileno", Hanser Editores, 1996, pp. 220, E.P. Moore. Un polipropileno que tiene las propiedades descritas anteriormente también está disponible comercialmente, por ejemplo Inspire® 114 UE de The Dow Chemical Company y BorECO® BA2000 de Borealis. También puede hacerse referencia al polipropileno heterofásico descrito en EP 2 145 923 A1.

30 Preferentemente, el polipropileno está presente en una cantidad desde un 5% hasta un 60% en peso, más preferiblemente desde un 10% hasta un 50% en peso, o desde un 10% hasta un 40% en peso, o desde un 15% hasta un 30% en peso, basado en el peso total de la composición. Otro intervalo preferido es desde un 20% hasta un 50% en peso, o desde un 30% hasta un 50% en peso, basado en el peso total de la composición.

35 En el contexto de la presente invención, el término "polietileno de alta densidad" se utiliza de acuerdo con su significado comúnmente aceptado y se refiere a un polietileno que tiene típicamente una densidad desde 0,94 hasta 0,97 g/cm³.

En un modo de realización preferido, el polietileno de alta densidad tiene una densidad en el intervalo desde 0,94 hasta 0,96 g/cm³.

40 Preferiblemente, el polietileno de alta densidad tiene un índice de fluidez MFI (190 °C, 2,16 kg) desde 0,1 hasta 1,0 g/10 min, más preferiblemente desde 0,1 hasta 0,8 g/10 min.

Preferiblemente, el polietileno de alta densidad tiene una polidispersidad Mw/Mn (es decir, la relación del peso molecular promedio en peso con el peso molecular promedio numérico, que indica la amplitud de la distribución del peso molecular) desde 2 hasta 15, más preferiblemente desde 5 hasta 15, o desde 10 hasta 15.

45 Preferiblemente, el polietileno de alta densidad está presente en una cantidad desde un 10% hasta un 84% en peso, más preferiblemente desde un 40% hasta un 75% en peso, incluso más preferiblemente desde un 48% hasta un 63% en peso, o desde un 55% hasta un 65% en peso, basado en el peso total de la composición. Otro intervalo preferido es desde un 30% hasta un 70% en peso, o desde un 40% hasta un 60% en peso, basado en el peso total de la composición.

50 El polietileno de alta densidad se puede preparar por métodos comúnmente conocidos por el experto en la materia y/ o está disponible comercialmente.

Como se indicó anteriormente, la composición de la presente invención contiene una carga inorgánica.

Preferiblemente, la carga inorgánica se selecciona entre, carbonato de calcio, dolomita, talco, arcilla, o cualquier mezcla de los mismos.

5 Si la carga inorgánica comprende carbonato de calcio, puede ser carbonato de calcio molido natural (GCC) o carbonato de calcio precipitado sintético (PCC), o una mezcla de los mismos. El GCC incluye mármol, piedra caliza, creta o mezclas de los mismos.

10 El carbonato de calcio molido natural (GCC) o el carbonato de calcio precipitado (PCC) se pueden hacer reaccionar en superficie para formar un carbonato de calcio por reacción en superficie, que son materiales que comprenden GCC y/ o PCC y una sal de calcio no carbonatada, al menos parcialmente cristalina, insoluble que se extiende desde la superficie de al menos una parte del carbonato de calcio. Dichos productos que se han hecho reaccionar en superficie pueden, por ejemplo, ser preparados de acuerdo con WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492.

Preferiblemente, la carga inorgánica, más preferiblemente el carbonato de calcio y/ o dolomita, tiene /tienen un diámetro de partícula medio d_{50} desde 0,5 hasta 5 μm , más preferiblemente desde 0,5 hasta 4 μm , incluso más preferiblemente desde 1 hasta 3 μm .

15 Preferiblemente, la carga inorgánica, más preferiblemente el carbonato de calcio y/ o dolomita, tiene /tienen un área superficial específica BET (preferiblemente medida antes de cualquier tratamiento de dicho material de carga inorgánico) desde 1 hasta 15 m^2/g , más preferiblemente desde 2 hasta 10 m^2/g , aún más preferiblemente desde 3 hasta 5 m^2/g .

20 Preferiblemente, la carga inorgánica, más preferiblemente el carbonato de calcio y/ o dolomita, tiene /tienen un d_{98} desde 3 hasta 30 μm , más preferiblemente desde 4 hasta 20 μm , incluso más preferiblemente desde 5 hasta 10 μm .

Preferiblemente, menos de un 15% en peso de partículas de la carga inorgánica presenta un diámetro de menos de 0,5 μm .

Preferiblemente, la carga inorgánica tiene un contenido de humedad de menos del 0,2% en peso.

25 Preferiblemente, el carbonato cálcico y/ o dolomita es /son tratados en superficie con un agente hidrofobizante, es decir, al menos una parte de la superficie está cubierta por un agente hidrofobizante. En un modo de realización preferido, el agente hidrofobizante es un ácido graso C_{8-24} , o la sal o éster del mismo, tal como ácido esteárico.

30 Preferiblemente, el carbonato cálcico y/ o dolomita tratados en superficie contienen una cantidad de agente hidrofobizante tal como un ácido graso C_{8-24} en una cantidad desde 0,5 hasta 4 mg/m^2 de carbonato de calcio y/ o dolomita, más preferiblemente desde 1 hasta 3 mg/m^2 de carbonato de calcio y/ o dolomita, aún más preferiblemente desde 1,5 hasta 2 mg/m^2 de carbonato de calcio y/ o dolomita.

Preferiblemente, la carga inorgánica está presente en una cantidad desde un 1% hasta un 50% en peso, más preferiblemente desde un 3% hasta un 30% en peso, incluso más preferiblemente desde un 5% hasta un 30% en peso, o desde un 5% hasta un 20% en peso, basado en el peso total de la composición.

35 La composición tiene una resistencia en estado fundido de al menos 24 cN, más preferiblemente al menos 27 cN, incluso más preferiblemente al menos 29 cN, incluso aún más preferiblemente al menos 33 cN. En un modo de realización preferido, la composición tiene una resistencia en estado fundido desde 24 hasta 56 cN, más preferiblemente desde 27 hasta 54 cN, incluso más preferiblemente desde 29 hasta 54 cN, o desde 33 hasta 54 cN.

40 Preferiblemente, la composición tiene una capacidad de estirado de menos de 500 mm/s, más preferiblemente de menos de 470 mm/s. En un modo de realización preferido, la composición tiene una capacidad de estirado de 450 a 50 mm/s, más preferiblemente de 400 a 50 mm/s.

45 Preferiblemente, la composición tiene un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de 3 g/10 min o menos, más preferiblemente de 2 g/10 min o menos, incluso más preferiblemente de 1 g/10 min o menos. En un modo de realización preferido, la composición tiene un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) desde 0,1 g/10 min hasta 3 g/10 min, más preferiblemente desde 0,2 g/10 min hasta 2 g/10 min, incluso más preferiblemente desde 0,3 g/10 min hasta 1 g/10 min.

Preferiblemente, la composición tiene una cantidad de solubles en xileno en frío (XCS) desde un 0,2% en peso hasta un 8% en peso, más preferiblemente desde un 1% en peso hasta un 7% en peso, aún más preferiblemente desde un 1,5% hasta un 6% en peso.

50 Preferiblemente, la composición tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de al menos 20 kJ/m^2 , más preferiblemente al menos 25 kJ/m^2 , incluso más preferiblemente al menos 30 kJ/m^2 . En un modo de realización

preferido, la composición tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C dentro del intervalo desde 20 kJ/m² hasta 60 kJ/m², más preferiblemente dentro del intervalo desde 25 hasta 50 kJ/m² o desde 30 hasta 45 kJ/m².

Preferiblemente, la composición tiene un módulo de tracción de al menos 900 MPa, más preferiblemente de al menos 950 MPa, incluso más preferiblemente de al menos 1000 MPa o incluso de al menos 1100 MPa.

- 5 En un modo de realización preferido, la composición tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de al menos 20 kJ/m² y un módulo de tracción de al menos 900 MPa, más preferiblemente una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de al menos 25 kJ/m² y un módulo de tracción de al menos 950 MPa o incluso de al menos 1000 MPa.

- 10 La composición también puede comprender aditivos opcionales tales como pigmentos colorantes, como el dióxido de titanio o negro de humo; aditivos de procesamiento, tales como concentrados de siloxano y/ o aditivos de procesamiento basados en fluoropolímero; y/ o antioxidantes.

En un modo de realización preferido, la composición no contiene un plastificante.

Los componentes descritos anteriormente se pueden mezclar por técnicas convencionales de mezcla (tales como mezcla de masa fundida en un extrusor) comúnmente conocidas para el experto en la materia.

- 15 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de la composición como se describe anteriormente en un proceso de moldeo por soplado.

Preferiblemente, la composición se utiliza para el moldeo por soplado de extrusión. Sin embargo, también se puede utilizar en otros tipos de procesos de moldeo por soplado que son comúnmente conocidos por el experto en la materia, tales como moldeo por soplado por inyección, preferiblemente moldeo por soplado y estirado por inyección.

- 20 Las condiciones de proceso adecuadas para un método de moldeo por soplado son comúnmente conocidas por el experto en la materia y/ o pueden ser establecidas mediante modificaciones rutinarias basadas en el conocimiento general común.

La presente invención también proporciona un artículo moldeado por soplado obtenible a partir de la composición descrita anteriormente.

- 25 La presente invención se explicará ahora con más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

A. Métodos de medición

Si no se indica lo contrario, los parámetros mencionados en la presente invención se miden de acuerdo con los métodos de medición que se describen a continuación.

- 30 A1. Índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) y MFI (190 °C, 2,16 kg)

Los MFI (230 °C, 2,16 kg) y MFI (190 °C, 2,16 kg) se midieron de acuerdo con la norma ISO 1133.

A2. Módulo de tracción

El módulo de tracción se midió de acuerdo con la norma ISO 527-2/1BA/50 en muestras moldeadas por inyección de 2 mm de espesor (eje mayor de las muestras de ensayo paralelo a la dirección de inyección).

- 35 A3. Módulo de flexión

El módulo de flexión se midió de acuerdo con la norma ISO 178 usando muestras de ensayo moldeadas por inyección (eje mayor de las muestras de ensayo paralelo a la dirección de inyección) (80 x 10 x 4 mm).

A4. Impacto de tracción

- 40 El impacto a la tracción se midió de acuerdo con la norma ISO 8256/3A. Las muestras de ensayo fueron troqueladas de las placas extruidas que tienen un espesor desde 0,7 hasta 0,8 mm.

A5. Densidad

La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1183.

A6. Resistencia en estado fundido, capacidad de estiramiento

La resistencia en estado fundido y la capacidad de estiramiento se midieron tirando de hebras de masa fundida de polímero a aceleración constante hasta que se produjo la rotura. Las mediciones se realizaron en un aparato de Göttfert Rheotens.

5 La hebra de masa fundida de polímero obtenida a partir de una extrusora se estira uniaxialmente a un conjunto de líneas de contacto de aceleración situadas debajo de la matriz. La fuerza requerida para extender uniaxialmente las hebras se registra como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de las líneas de contacto. Si una masa fundida de polímero muestra resonancia de estiramiento, la máxima fuerza y velocidad antes del inicio de la resonancia de estiramiento se toman como la resistencia de la masa fundida y la capacidad de estiramiento. Si no hay resonancia de estiramiento, la resistencia de la masa fundida corresponde a la fuerza máxima alcanzada durante la medición, y la capacidad estiramiento corresponde a la velocidad a la cual se produce la rotura. Se utilizaron las siguientes condiciones de medida: Temperatura: 190 °C; salida: 600 g/h; matriz: 30 mm/ 2,5 mm (longitud de la matriz/ diámetro de la matriz); aceleración: 24 mm/s²; longitud de la línea de hilatura: 100 mm.

A7. Cristalinidad

15 El grado de cristalinidad se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En esta medición una pequeña muestra de diez miligramos del polímero de propileno se sella en un recipiente de DSC de aluminio. La muestra se situó en una célula de DSC con 25 centímetros cúbicos por minuto de nitrógeno de purga y se enfrió a aproximadamente menos 100 °C.

20 Se establece una historia térmica estándar para la muestra calentándola a una velocidad de 10 °C por minuto hasta 225 °C. La muestra se mantiene a 225 °C durante 3 minutos para asegurar la fusión completa. La muestra se enfría luego a una velocidad de 10 °C por minuto hasta aproximadamente -100 °C. La muestra se mantiene de nuevo isoterma a -100 °C durante 3 minutos para estabilizar. Se vuelve a calentar a continuación a la misma velocidad de 10 C por minuto hasta 225 °C. Se registra el calor de fusión observado ($\Delta H_{\text{observada}}$) para la segunda exploración en un intervalo desde 80 hasta 180 °C.

25 El calor de la fusión observado está relacionado con el grado de cristalinidad en porcentaje en peso basado en el peso de la muestra de polipropileno mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Cristalinidad}\% = (\Delta H_{\text{observada}}) / (\Delta H_{\text{isotáctico pp}}) \times 100$$

30 donde se informa el calor de fusión para el polipropileno isotáctico ($\Delta H_{\text{isotáctico pp}}$) en B. Wunderlich, Física Macromolecular, Volumen 3, Fusión de Cristal, Academic Press, New York, 1960, p 48, para ser de 165 Julios por gramo (J/g) de polímero. La temperatura pico de cristalización de la masa fundida se determina por el DSC como anteriormente con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. La temperatura de fusión se determina por el pico de la transición de fusión.

A8. Punto de fusión

La temperatura de fusión se determina mediante DSC (velocidad de calentamiento: 10 °C/min) por el pico de la transición de fusión.

35 A9. El contenido de comonomero

El contenido de comonomero se determina mediante espectroscopia FTIR.

A10. Soluble en xileno en frío (XCS)

40 2,5 g de polímero se disuelven en 250 ml de xileno, a 135 °C, bajo agitación. Después de 20 minutos, la solución se enfría a 25 °C con agitación, y luego se deja sedimentar durante 30 minutos. El precipitado se filtra con papel de filtro; se evapora la solución bajo una corriente de nitrógeno, y el residuo se seca en vacío a 80 °C hasta un peso constante. A continuación, se calcula el porcentaje en peso de polímero soluble en xileno a temperatura ambiente (solubles en xileno en frío- XCS). Si se determina la cantidad de solubles en xileno en frío de la mezcla final (es decir, la composición que comprende el HDPE, PP y CaCO₃), 5,0 g de dicha mezcla se disuelven en 250 ml de xileno, todos los demás parámetros de medición mencionados anteriormente para el componente polímero puro permanecen igual.

A11. Valor d₅₀, valor d₉₈

50 A lo largo de la presente invención, d₅₀ es el tamaño de partícula medio en peso, es decir, que representa el tamaño de partícula de manera que un 50% en peso de las partículas son más gruesas o más finas. En consecuencia, d₉₈ representa el tamaño de partícula, de modo que el 98% en peso de las partículas son más finas, es decir, tienen un tamaño de partícula por debajo de dicho valor d₉₈.

- El tamaño de partícula se midió de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se hace con un Sedigraph™ 5100 de Micromeritics Instrument Corporation. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0,1% en peso $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y supersónico.
- 5
- A12. Área de superficie específica (BET)
- La superficie específica se midió usando nitrógeno y el método BET según la norma ISO 9277.
- A13. Resistencia al impacto Charpy con entalla
- 10 La resistencia al impacto Charpy con entalla se midió según la norma ISO 179-1/1eA sobre muestras moldeadas por inyección a 23 °C.
- A14. Contenido de humedad
- El contenido de humedad de la carga inorgánica se determina por una volumetría Karl Fischer que es un método de medición de la humedad preciso y bien conocido utilizando la reacción cuantitativa del agua con yodo. Este método se usa ampliamente como método estándar de medición de la humedad debido a su alta selectividad y sensibilidad.
- 15
- En la volumetría coulométrica Karl Fischer, se añade la muestra a una solución de piridina-metanol (con yodo y dióxido de azufre como componentes principales). El yodo, generado electrolíticamente en el ánodo, reacciona con el agua en la muestra. El yodo se genera en proporción directa a la cantidad de carga eléctrica, de acuerdo con la Ley de Faraday. Un mol de yodo reacciona con y equivale cuantitativamente a un mol de agua. Por lo tanto, 1 mg de agua es equivalente a 10,71 Culombios. Basándose en este principio, el contenido de agua se puede determinar directamente a partir de la cantidad de carga eléctrica requerida para la electrólisis.
- 20
- A15. Peso molecular, polidispersidad Mw/Mn
- Se determinó mediante cromatografía de permeación en gel.
- B. Preparación y ensayo de muestras
- 25 En los ejemplos E1-E7 y en los ejemplos comparativos CE1-CE2, se prepararon las siguientes muestras:
- Ejemplo comparativo 1 (CE 1) se basó exclusivamente en polietileno de alta densidad, que tenía una densidad de $0,96 \text{ g/cm}^3$. El HDPE se encuentra disponible comercialmente bajo el nombre comercial DOW HDPE 35060E.
 - En el Ejemplo Comparativo 2 (CE 2), se añadió carbonato de calcio al HDPE de CE 1. La muestra final contenía un 6,5% en peso de carbonato de calcio. La mezcla se preparó proporcionando el carbonato cálcico en forma de un lote maestro (65% en peso de CaCO_3 en HDPE) y mezclando fundidos el lote maestro y el HDPE en una extrusora. El carbonato de calcio era un GCC, se trata con aproximadamente 0,5% en peso de ácido esteárico, que tenía las siguientes propiedades:
- 30
- d_{50} = aproximadamente $1,6 \mu\text{m}$.
- área de superficie BET (antes del tratamiento de ácido esteárico) = aproximadamente $4 \text{ m}^2/\text{g}$
- 35 - Las muestras de los ejemplos 1 a 7 contenían HDPE, carbonato de calcio y un polipropileno en diferentes proporciones de mezcla. El carbonato de calcio y el HDPE fueron los utilizados en CE1-2 también.
- El polipropileno tenía un módulo de flexión de 1600 MPa, una densidad de $0,900 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de $0,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, una cantidad de soluble en xileno en frío (XCS) de un 11% en peso. El polipropileno está disponible comercialmente bajo el nombre comercial INSPIRE© 114.
- 40 En los ejemplos 1 a 4, la cantidad de carbonato de calcio se fija a un 6,5% en peso mientras que la relación en peso de HDPE y polipropileno se varió.
- Las propiedades de las muestras de acuerdo con CE1-2 y E1-4 se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Las muestras de acuerdo con CE1-2 y E1-4

	CE1	CE2	E1	E2	E3	E4
CaCO ₃ (% en peso)		6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
HDPE (% en peso)	100	93,5	83,5	78,5	73,5	63,5
Polipropileno (% en peso)			10	15	20	30
Resistencia en Estado Fluido (cN)	26,3	25,1				33,1
Módulo de Tracción (MPa)	898	1118	1061	1120	1191	1235
Resistencia al Impacto Charpy con Entalla a 23°C (kJ/m ²)	22,9	16,8	33,1	34,8	35,7	26,7

5 Los datos de CE1 y CE2 demuestran que la rigidez de HDPE se puede mejorar mediante la adición de carbonato de calcio como carga inorgánica. Sin embargo, la mejora de la rigidez se lleva a cabo en detrimento de la resistencia al impacto que se reduce de manera significativa.

En los ejemplos 5 a 7, la cantidad de polipropileno se fijó a un 30% en peso, mientras que la cantidad de carbonato de calcio se incrementó hasta un 26% en peso. En la Tabla 2, se indican las fracciones en peso de los componentes de cada muestra. Además, el aumento en módulo de tracción y resistencia al impacto Charpy con entalla, en comparación con E4, está indicado también.

10 Tabla 2: Muestras de acuerdo con E5-7

	E5	E6	E7
CaCO ₃ (% en peso)	13	19,5	26
HDPE (% en peso)	57	50,5	44
Polipropileno (% en peso)	30	30	30
Aumento (%) en Modulo a Tracción por encima de E4	6%	16%	16%
Aumento (%) en Resistencia al Impacto Charpy con Entalla a 23°C por encima de E4	6%	45%	68%

Los datos de la Tabla 2 demuestran que un aumento de la cantidad de carbonato de calcio en la mezcla de la presente invención da como resultado una mejora adicional de la rigidez y la resistencia al impacto Charpy con entalla.

15 En los ejemplos E8 y E9, se han preparado las mezclas que contienen los siguientes componentes en cantidades variables:

- Polietileno de alta densidad ya utilizado en los ejemplos E1-E7,
- Carbonato de calcio ya utilizado en los ejemplos E1-E7, y
- Un polipropileno que tiene un módulo de flexión de 2000 MPa, una densidad de 0,900 g/cm³ y un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de 0,3 g/10 min.

20 En el ejemplo E10, se preparó una mezcla que contiene el polietileno de alta densidad, polipropileno, y CaCO₃ ya usado en los ejemplos E1-E7.

Las propiedades de estas muestras se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Muestras de acuerdo con E8 y E9

	E8	E9	E10
CaCO ₃ (% en peso)	9,5	10,5	10,5
HDPE (% en peso)	60,5	49,5	49,5
Polipropileno (% en peso)	30	40	40

25

ES 2 586 667 T3

	E8	E9	E10
Resistencia en Estado Fluido (cN)		47,1	38,9
Módulo de Tracción (MPa)	1297	1362	1264
Ensayo de Impacto a Tracción	514	518	418
Solubles en Xileno en frío (% en peso)		2,5	5,3

5 Las botellas moldeadas por soplado de extrusión fueron fabricadas de los materiales de CE1 (100% en peso de HDPE), CE2 (93,5% en peso de HDPE, 6,5% en peso de CaCO₃), y E9 (49,5% en peso de HDPE, 40% en peso de polipropileno, 10,5% en peso CaCO₃). Las botellas fueron producidas en un dispositivo de KEB 4-Krupp Kautex. La máquina estaba equipada con una sola cavidad y una unidad de control de espesor de perfil. Los siguientes parámetros se utilizaron para soplar las botellas: presión de soplado: 8 bar; temperatura del molde: 15 °C; Ciclo temporal total: 24-25 segundos. Se produjeron botellas que tienen un volumen nominal de 2,1 l y un peso de 73 g. En botellas preparadas a partir de composiciones que contienen CaCO₃ el grosor de la pared (menos material polímero) fue inferior.

10 La carga superior se midió usando una máquina de ensayo de tracción con una velocidad de ensayo de 50 mm/min en botellas vacías (ensayo de compresión). Una de las placas estaba equipada con un orificio para ventilación (sin compresión de aire en la botella durante el ensayo). La prueba se detuvo automáticamente cuando se detectó una caída de un 10% en la fuerza.

Los resultados de carga superior se muestran a continuación en la Tabla 4

15 Tabla 4: carga superior

	Botella preparada de CE1	Botella preparada de CE2	Botella preparada de E9
Carga superior [N]	307	291	312

20 Sorprendentemente, cuando se añade a una mezcla de un polietileno de alta densidad y una carga inorgánica (por ejemplo, CaCO₃) un polipropileno que mantiene una resistencia en estado fluido de la mezcla final en un alto nivel (por lo menos 24 cN), esto no sólo mantiene una buena capacidad de procesamiento de la mezcla final en un proceso de moldeo por soplado sino que incluso da lugar a un mejor equilibrio entre las propiedades de capacidad de procesamiento, el impacto y la rigidez. Los artículos moldeados por soplado, tales como botellas que tienen una carga superior mejorada se pueden obtener a partir de una mezcla de este tipo.

Por otra parte, la eficiencia de costes se mejora ya que la carga superior de artículos moldeados por soplado, tales como botellas, se puede mantener en el mismo nivel con menos material de polímero.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo moldeado por soplado, que comprende una composición que comprende
 - (i) un polipropileno que tiene
 - un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de menos de 2,0 g/10 min,
 - un módulo de flexión desde 1200 hasta 2400 MPa,
 - una densidad desde 0,895 hasta 0,910 g/cm³,
 - (ii) un polietileno de alta densidad que tiene un índice de fluidez MFI (190 °C, 2,16 kg) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min,
 - (iii) una carga inorgánica;

en el que el artículo moldeado por soplado es una botella, un recipiente de cuello ancho, un bote o un tambor.
2. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición tiene una resistencia en estado fundido de al menos 24 cN.
3. Una composición, que comprende
 - (i) un polipropileno,
 - (ii) un polietileno de alta densidad,
 - (iii) una carga inorgánica,

en el que la composición tiene una resistencia en estado fundido de al menos 24 cN.
4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el polipropileno tiene un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de menos de 2,0 g/10 min, un módulo de flexión desde 1200 hasta 2400 MPa, y una densidad desde 0,895 hasta 0,910 g/cm³; y/ o el polietileno de alta densidad tiene un índice de fluidez MFI (190 °C, 2,16 kg) desde 0,1 hasta 2,0 g/10 min.
5. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno es un polipropileno heterofásico que comprende una matriz hecha de un homo propileno y/ o un copolímero y una fase elastomérica dispersada en la matriz, en el que la fase elastomérica preferiblemente es un copolímero de propileno-etileno o un copolímero de propileno/ C₄₋₈ alfa-olefina, tal como una goma de etileno-propileno (EPR).
6. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el polipropileno heterofásico tiene una cantidad de solubles en xileno en frío (XCS) desde un 3% hasta un 35% en peso, y/ o el polipropileno heterofásico tiene una cantidad de unidades de comonomero derivadas de etileno y/ o una C₄₋₈ alfa-olefina desde un 1,5% hasta un 30% en peso.
7. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polipropileno tiene un punto de fusión de al menos 158 °C, medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
8. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polietileno de alta densidad tiene una polidispersidad Mw/Mn desde 2 hasta 15.
9. El artículo moldeado por soplado según la reivindicación 1 o 2, en el que la carga inorgánica se selecciona entre, carbonato de calcio, tal como carbonato de calcio molido (GCC) o carbonato de calcio precipitado (PCC); dolomita; talco; arcilla; o cualquier mezcla de los mismos.
10. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la carga inorgánica, más preferiblemente el carbonato de calcio y/ o dolomita, tiene/ tienen un diámetro de partícula medio d₅₀ desde 0,5 hasta 5 µm; y/ o un área de superficie específica BET desde 1 hasta 15 m²/g; y/ o un valor de d₉₈ desde 3 hasta 30 µm.
11. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que el carbonato cálcico y/ o dolomita es/ son tratados en superficie con un agente hidrofobizante tal como un ácido graso C₈₋₂₄.
12. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que el polipropileno está presente en una cantidad desde un 10% hasta un 50% en peso, basado en el peso total de la composición; y/ o el polietileno de alta densidad está presente en una cantidad desde un 30% hasta un 70% en

peso, basado en el peso total de la composición; y/ o la carga inorgánica está presente en una cantidad desde un 1% hasta un 50% en peso, basado en el peso total de la composición.

- 5 13. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición tiene una cantidad de solubles en xileno en frío (XCS) desde 0,2% en peso hasta un 8% en peso, y/ o la composición tiene un índice de fluidez MFI (230 °C, 2,16 kg) de 3 g/10 min o menos.
14. El artículo moldeado por soplado o la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que la composición tiene una resistencia al impacto Charpy con entalla a 23 °C de al menos 20 kJ/m²; y/ o tiene un módulo de tracción de al menos 900 MPa.
15. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 3 a 14 en un proceso de moldeo por soplado.
- 10 16. Un artículo moldeado por soplado, que comprende la composición según una de las reivindicaciones 3 a 14.
17. El artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el artículo moldeado por soplado es una botella, un recipiente de cuello ancho, un bote o un tambor.