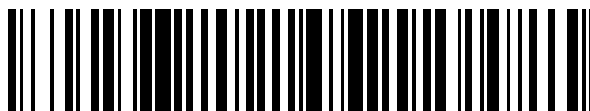


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 836**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)  
**B29C 41/00** (2006.01)  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C08F 6/26** (2006.01)  
**B29C 41/04** (2006.01)  
**C08K 5/134** (2006.01)  
**C08K 5/3435** (2006.01)  
**C08K 5/526** (2006.01)  
**C08K 5/3492** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2009 PCT/EP2009/062751**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.04.2010 WO10037811**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2009 E 09783641 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2328961**

54 Título: **Procedimiento para la aditivación de polímeros en aplicaciones de moldeo por rotación**

30 Prioridad:

**02.10.2008 EP 08165700**

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

**22.02.2017**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**MAZIERS, ERIC**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 602 836 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la aditivación de polímeros en aplicaciones de moldeo por rotación

Esta invención se refiere al campo de la aditivación de resinas de polímero con antioxidantes y estabilizadores anti-UV. Es especialmente adecuada para resinas utilizadas en aplicaciones de moldeo por rotación.

- 5 El polietileno representa más del 80 % de los polímeros usados en el mercado del moldeo por rotación. Esto se debe a la resistencia excepcional del polietileno a la degradación térmica durante su procesamiento, a su fácil molienda, su buena fluidez y sus propiedades de impacto a baja temperatura.

10 El moldeo por rotación se utiliza para la fabricación de productos de plástico huecos de simples a complejos. Se puede utilizar para moldear una variedad de materiales tales como polietileno, polipropileno, policarbonato, poliamida o cloruro de polivinilo (PVC). El polietileno lineal de baja densidad se usa preferentemente como se describe por ejemplo en "Some new results on rotational molding of metallocene polyethylenes" de D. Annechini, E. Takacs y J. Vlachopoulos en ANTEC, vol. 1, 2001.

15 Los polietilenos preparados con un catalizador de Ziegler-Natta se utilizan generalmente en el moldeo por rotación, pero son deseables polietilenos producidos con metalloceno, debido a que su distribución molecular estrecha permite mejores propiedades de impacto y tiempos de ciclo más cortos en el procesamiento.

Los polietilenos producidos con metalloceno de la técnica anterior (véase ANTEC, vol. 1, 2001) adolecen de una alta contracción y alabeo y, para algunas aplicaciones, de su blancura en su estado natural.

Las composiciones plastoelastoméricas tales como las descritas en el documento US-5457159 también se pueden utilizar en el moldeo por rotación, pero requieren etapas de procesamiento complejas de mezcla y vulcanización.

20 El documento US-6124400 desvela el uso para el moldeo por rotación de aleaciones poliméricas que contienen secuencias de poliolefinas semicristalinas con cadenas de microestructura diferente controlada preparadas en un proceso de polimerización en "un reactor" a partir de un único monómero. La polimerización de estas aleaciones de polímeros requiere un sistema catalizador complejo que comprende precursores de catalizadores organometálicos, cocatalizadores que forman agentes catiónicos y agentes de reticulación.

25 La pelusa de polietileno que sale del reactor requiere la presencia de estabilizadores antes de que se pueda utilizar en aplicaciones de moldeo por rotación. Estos estabilizadores incluyen estabilizadores frente a la luz UV para impedir la degradación antes, durante y después del proceso de moldeo por rotación. También incluyen antioxidantes. Se han utilizado varios procedimientos para combinar estos estabilizadores con el polímero.

30 Por ejemplo, el polímero y los aditivos se pueden mezclar en una extrusora que aplica la fuerza de cizallamiento para mezclar los componentes y funde el polímero. Este procedimiento tiene la desventaja de modificar las propiedades del polímero y de consumo de energía.

35 En otro procedimiento, los estabilizadores se pueden disolver en un disolvente y se pulverizan sobre los gránulos de polímero que ya se han acondicionado para el moldeo por rotación, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A-1261660 o en el documento WO00/11065. Este procedimiento adolece de la desventaja de que el disolvente todavía está incluido en el producto acabado.

En otro procedimiento más, los estabilizadores se pueden mezclar en seco con las partículas de polímero ya acondicionadas para moldeo por rotación. Este procedimiento adolece de la desventaja de que la mezcla no es completamente homogénea.

Por tanto, existe una necesidad de un procedimiento que no adolezca de estos inconvenientes.

40 Un objetivo de la presente invención es mezclar estabilizadores y polímero sin utilizar disolventes.

Otro objetivo de la presente invención es limitar el número de etapas de acondicionamiento necesarias para preparar la resina lista para el moldeo por rotación.

También es un objetivo de la presente invención reducir el consumo de energía necesario para preparar la resina lista para el moldeo por rotación.

45 Aún otro objetivo más de la presente invención es reducir el coste para la preparación de la resina lista para el moldeo por rotación.

En consecuencia, la presente invención describe un procedimiento para la aditivación de resina de polímero para aplicaciones de moldeo por rotación que comprende las etapas de:

a) alimentar en un micronizador una mezcla seca de polvos o gránulos que comprenden:

50 i) la pelusa de polímero que sale directamente del reactor;

- ii) antioxidante fenólico
- iii) fosfito o fosfonito orgánico antioxidante
- iv) estabilizador anti-UV
- v) opcionalmente estearato metálico
- vi) opcionalmente adyuvante de densificación
- vii) opcionalmente pigmentos

- 5
- b) micronizar la mezcla de la etapa a), mientras se mantiene la mezcla a una temperatura desde temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) a por lo menos 5 °C por debajo de la temperatura de fusión de la resina de polímero, con el fin de obtener un polvo de polímero aditivado que tiene un tamaño homogéneo de 10 a 1000 micrómetros según se requiere para el moldeo por rotación;
- 10
- c) recuperar el polvo de polímero aditivado, listo para su uso directo en aplicaciones de moldeo por rotación.

15

El presente procedimiento ofrece la ventaja de que no se necesita ningún pre-tratamiento antes de la alimentación de la mezcla de polietileno y aditivos en el molino. Los pre-tratamientos que se evitan en la presente invención y que normalmente se utilizan para añadir los aditivos al polímero incluyen la composición o extrusión o uso de disolvente o diluyente. Dichos pretratamientos son perjudiciales para las propiedades del polímero. En la presente invención, la pelusa de polímero que sale del reactor simplemente se mezcla en seco con los polvos o gránulos de aditivos puros y se envía al molino con el fin de tener una mezcla seca de partículas de tamaño deseado para aplicaciones de moldeo por rotación.

Los polímeros preferidos son el polietileno o el polipropileno, más preferentemente el polietileno.

20

El antioxidante fenólico que se puede utilizar en la presente invención se selecciona preferentemente entre 3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo (n.º CAS 2082-79-3, Irganox 1076®) o tetraquis(3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato de pentaeritrilo (n.º CAN 6683-19-8, Irganox 1010®), o una mezcla de los mismos. Sus cantidades oscilan entre el 0,01 % en peso y el 0,5 % en peso, preferentemente entre

25

El fosfito o fosfonito orgánico antioxidante se usan preferentemente en una cantidad del 0,01 % en peso al 0,5 % en peso y se pueden seleccionar entre éster etílico del ácido bis (2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil) fenil) fosforoso (n.º CAS 14560-60-8, Irgafos 38®), fosfito de tris-nonilfenilo (n.º CAS 26523-78-4, Irgafos 168®), difosfonito de tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno (n.º CAS 38613-77-3, Irgafos P-EPQ®) o éster de 2,4,6-tri-t-butilfenilo del ácido fosforoso y butiletilpropanodiol cíclico (n.º CAS 161717-32-4, Ultrinox 641®), o una mezcla de los mismos.

30

Los estabilizadores frente a la luz UV se utilizan preferentemente en una cantidad del 0,02 % en peso al 1 % en peso. Se seleccionan preferentemente entre estabilizadores frente a la luz de amina impedida tal como por ejemplo 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polimerizada con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina (n.º CAS 192268-64-7, Chimassorb 2020®), o poli ((6-morfolino-s-triazina-2,4-diil) (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) iminohexametileno (2,2,6,6-tetrametil-4 piperidilo) imino)) (n.º CAS 82451-48-7, Cyasorb UV 3346®), o poli ((6-((1,1,3,3-tetrametil-butil)amino)-1,3,5-triazina-2,4-diilo) (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanodiilo ((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino)) (n.º CAS 71878-19-8, Chimasorb 944®), o una mezcla de n.º CAS 71878-19-8 y polímero de éster dimetilico del ácido butanodioico con hidroxil-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin etanol (Cyasorb THT4611®), o una mezcla de n.º CAS 71878-19-8 y n.º CAS 65447-77-0 (Cyasorb THT4801®), o una mezcla de los mismos.

40

El estearato metálico, si está presente, se utiliza en una cantidad del 0,01 % en peso al 0,05 % en peso y se selecciona preferentemente entre estearato de zinc o calcio.

El adyuvante de densificación está presente preferentemente en una cantidad del 0,001 % en peso al 1 % en peso. El adyuvante de densificación comprende un poliéter-éster, que consiste en una mezcla de un poliéter-éster como componente principal con un componente secundario seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de bloques de poliéter-poliamida, poliuretano termoplástico, polietilenglicol y fluoropolímero.

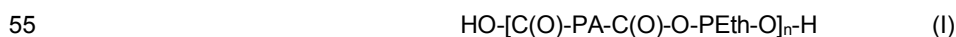
45

Por componente principal se quiere decir que dicho componente constituye más del 50 % en peso. Por componente secundario se entiende que un componente de este tipo representa menos del 50 % en peso.

50

Los poliésteres son copolímeros que tienen bloques de poliéster y bloques de poliéter. Por lo general, se componen de bloques de poliéter blandos, que son los residuos de polieterdioles, y de segmentos duros, los bloques de poliéster, que normalmente resultan de la reacción de al menos un ácido dicarboxílico con al menos una unidad diol corta de extensión de cadena. Los bloques de poliéster y los bloques de poliéter generalmente están unidos por enlaces éster resultantes de la reacción de los grupos funcionales ácidos del ácido con los grupos funcionales OH del polieterdiol. Los poliésteres por ejemplo se pueden obtener en Du Pont Company bajo el nombre comercial Hytrel®.

Las co-poliámidas en bloque de poliéter están representadas por la fórmula general



en la que PA representa el segmento de poliamida y PEth el segmento de poliéter. Dichos materiales están disponibles en el mercado por ejemplo en Arkema bajo el nombre comercial Pebax®.

5 Los poliuretanos que se pueden utilizar en la presente invención consisten generalmente en bloques blandos de poliéter, que pueden ser residuos de polieterdiol, y bloques duros, los poliuretanos, que pueden resultar de la reacción de al menos un diisocianato con al menos un diol corto. Los bloques de poliuretano y bloques de poliéter están unidos por enlaces resultantes de la reacción de los grupos funcionales de isocianato con los grupos funcionales OH del poliéterdiol. Los poliuretanos termoplásticos por ejemplo se pueden obtener en Elastogran GmbH bajo el nombre comercial Elastollan® o en Dow Chemical Company bajo el nombre comercial Pellethane®.

Los polietilenglicoles que se pueden utilizar en la presente invención tienen la fórmula general



Están disponibles en el mercado en una amplia gama de pesos moleculares y viscosidades. Los polietilenglicoles adecuados que se pueden usar en la presente invención se seleccionan, por ejemplo, de Dow Chemical Company o BASF con los nombres comerciales Carbowax® y Pluriol E®, respectivamente.

15 Los fluoropolímeros adecuados como adyuvantes de procesamiento en la presente invención son, por ejemplo, polímeros de fluoruro de vinilideno ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ ) y/o copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno ( $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_3$ ). Los fluoropolímeros adecuados como adyuvantes de procesamiento en la presente invención están disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Dynamar®, Viton® y Kynar® respectivamente en Dyneon, DuPont-Dow Elastomers o Arkema.

#### Lista de Figuras

20 La Figura 1 representa placas de molienda de un molino vertical típico para polvos de plástico y el mecanismo de alimentación del micronizador (cortesía de la Universidad de Queen, Belfast).

La Figura 2 representa placas horizontales típicas para polvos de moldeo por rotación (cortesía de la Universidad de Queen, Belfast).

25 La Figura 3 representa una configuración utilizada para combinar la pelusa de polietileno y los aditivos en el alimentador que conducen al molino.

La Figura 4 representa la temperatura de sinterización expresada en °C en función del tiempo expresado en segundos.

La Figura 5 representa la densificación representada por la densidad de burbujas expresada en número de burbujas por mm cuadrado en función del tiempo expresado en s.

30 La Figura 6 representa una descripción del procedimiento utilizado para calcular el factor de complejidad y que muestra, respectivamente, el área de la partícula y la del polígono que circunscribe la partícula.

La Figura 7 es un diagrama de bloques que representa el factor de circularidad, respectivamente, de la pelusa micronizada con aditivos, gránulos micronizados, pelusa micronizada sin aditivos y pelusa sin moler.

35 La Figura 8 es un diagrama de bloques que representa el factor de elongación, respectivamente, de la pelusa micronizada con aditivos, gránulos micronizados, pelusa micronizada sin aditivos y pelusa sin moler.

La Figura 9 es un diagrama de bloques que representa el factor de complejidad, respectivamente, de la pelusa micronizada con aditivos, gránulos micronizados, pelusa micronizada sin aditivos y pelusa sin moler.

40 La resina de polímero adecuada para aplicaciones de moldeo por rotación debe tener un tamaño de partícula de 10 a 1000 micrómetros. En técnicas convencionales, la aditivación y micronización de la pelusa de polímero se llevan a cabo en dos etapas separadas. La presente invención solo requiere una etapa de micronización.

45 La molienda de polímeros para el moldeo por rotación se lleva a cabo en un micronizador tal como se representa en las Figuras 1 y 2. La pelusa de polímero que sale del reactor y los aditivos se introducen en la tolva de alimentación de la amoladora representada en la Figura 3. A continuación, se introducen en la garganta del molino por medio de un alimentador vibratorio a una velocidad uniforme y controlada. Se transportan con un flujo de aire entre dos placas de corte metálicas, cada una equipada con dientes de corte radiales. Dichos dientes están cortados en un ángulo que se selecciona con el fin de disminuir la distancia entre los bordes de corte en la periferia: normalmente es de 4 grados. Los gránulos se empujan hacia el exterior entre las placas de corte por la fuerza centrífuga. Por lo tanto, se reducen en tamaño cuando se mueven hacia el exterior a través del hueco de estrechamiento entre las placas de corte. Opcionalmente, el sistema de corte incluye un segundo molino. Cuando las partículas han alcanzado el tamaño deseado escapan del hueco. El número de dientes de corte y la anchura del hueco se seleccionan de acuerdo con el tamaño de partícula deseado.

50

Durante la molienda, la fricción aumenta la temperatura de las placas y del polietileno: debe estar estrechamente controlada para que permanezca al menos 5 °C, preferentemente al menos 10 °C, por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Las partículas que salen se envían a una unidad de detección que contiene una serie de tamices. Las partículas que no pasan el tamiz son enviadas de vuelta al molino para su molienda adicional.

- 5 El polietileno preferido según la presente invención es un homo- o copolímero de etileno. Se produce por cualquier procedimiento conocido en la técnica. Se produce preferentemente con un catalizador que comprende un metaloceno sobre un soporte de sílice/aluminoxano.

- 10 El índice de fusión de la resina de polietileno utilizada preferentemente en la presente invención normalmente es al menos igual a 0,5 dg/min, preferentemente de al menos 1 dg/min. Preferentemente es como máximo igual a 25 dg/min, preferentemente como máximo de 20 dg/min. El índice de fluidez MI2 se mide siguiendo el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1283 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

La densidad es de al menos 0,920 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de al menos 0,930 g/cm<sup>3</sup>. Es como máximo de 0,965 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente como máximo de 0,960 g/cm<sup>3</sup>. La densidad se mide según el procedimiento de ensayo convencional ASTM D 1505 a 23 °C.

- 15 El polietileno de la presente invención también puede tener una distribución de peso molecular bi- o multimodal. Puede ser una mezcla de dos o más polietilenos con diferentes distribuciones de pesos moleculares, que se pueden mezclar física o químicamente. Una mezcla química normalmente se produce en dos o más reactores conectados en serie.

- 20 La polidispersidad D del polietileno adecuado para la presente invención está en el intervalo de 2 a 20, preferentemente de 2 a 15, más preferentemente menor o igual a 10, y lo más preferentemente menor o igual a 8, el último intervalo que se asocia normalmente a las resinas preferidas de polietileno preparadas con metaloceno. El índice de polidispersidad D se define como la relación Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw sobre el peso molecular promedio en número Mn.

- 25 Las resinas de la presente invención también pueden comprender otros aditivos tales como, por ejemplo, eliminadores de ácidos, aditivos antiestáticos, cargas, aditivos de deslizamiento, aditivos anti-bloqueo o adyuvantes de procesamiento.

En esta descripción, los copolímeros se preparan a partir de un monómero y uno o más comonómeros. La resina de polietileno se puede sustituir ventajosamente con una mezcla seca de resinas de polietileno preparadas con metaloceno que tienen diferentes propiedades con el fin de adaptar las propiedades de la capa.

- 30 El artículo moldeado por rotación final puede contener una o más capas, una de las cuales es el polietileno aditivado obtenido por el proceso de la presente invención.

La resina de polietileno aditivado obtenido por el proceso de la presente invención se caracteriza porque está libre de disolvente o diluyente y porque está libre de alteraciones causadas por extrusión o composición. Por lo tanto, mantiene excelentes propiedades mecánicas.

- 35 Sorprendentemente, se observa que después de la molienda se conserva el factor de forma de la pelusa. El factor de forma se define en términos de:

- circularidad por la relación  $C = A_e/A_i$  en la que  $A_e$  y  $A_i$  son, respectivamente, los radios de los círculos inscrito y circunscrito en torno a una partícula. La relación varía entre 1 para un círculo y el infinito para una línea recta.
- 40 – elongación por la relación  $EI = \Theta_{\text{feret max}}/\Theta_{\text{feret min}}$  en el que el diámetro de Feret es la longitud de proyección de la envolvente convexa de una partícula en una dirección dada. La relación varía entre 1 para un círculo y el infinito de una línea.
- área de convexidad por la relación  $C_{VX} = A/A_{Cv}$  en la que  $A$  y  $A_{Cv}$  son, respectivamente, el área de la partícula y la del polígono que circunscribe la partícula como se muestra en la Figura 6. Varía entre 0 para formas complejas y 1 para un círculo.

- 45 También muy sorprendentemente, la pelusa aditivada micronizada de acuerdo con la presente invención ofrece las propiedades del polvo especialmente adecuados para aplicaciones de moldeo por rotación. El polvo de la invención tiene un valor de flujo en seco más pequeño y una densidad aparente mayor que granulos micronizados aditivados micronizados.

### Ejemplo

- 50 Ensayo de Asre, una composición que comprende polietileno y un paquete de aditivos antioxidantes y anti-UV se microniza en las siguientes condiciones:

Máquina: Wedco un molino de una sola etapa de molienda horizontal, Modelo n.º AC-12-R.

Hueco de molienda: 350 micrómetros  
 Dientes del molino: 480 dientes en ambas placas superior e inferior  
 Diámetro de la placa: 305 mm  
 Temperatura de molienda, medida en las placas: 65 a 70 °C.

5 A continuación se llevó a cabo la micronización en un sistema de doble molino de Reduction Engineering, RE400, bajo las siguientes condiciones:

Soplador: 7,5 kW

Alimentador: 1 kW

Producción: aproximadamente 600 kg/h.

10 Molino 1

Temperatura de molienda: 75 °C

Potencia: 55 kW (utilizado al 100 %)

Hueco: 500 micrómetros (20/1000")

Diámetro de la placa: 432 mm (17")

15 Dientes de molino: 360 o 480 dependiendo del polietileno.

Molino 2

Temperatura de molienda: 46 °C

Potencia: 22 kW (utilizado en el 80 %)

Hueco: 180 micrómetros (7/1000")

20 Diámetro de la placa: 432 mm (17")

Dientes de molino: 360 o 480 dependiendo de polietileno.

Se analizaron tres resinas:

R1 es una resina de polietileno disponible en el mercado en Dow Chemicals bajo el nombre Dow 2432®, en forma de gránulos. La resina contiene un paquete de aditivos.

25 R2 es una resina de polietileno preparada con metaloceno disponible en el mercado en Total Petrochemicals con el nombre M4041 UV®. Tiene una densidad de 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 4,0 dg/min y contiene un paquete de aditivos. Se vende en forma de gránulos.

30 R3 es una resina de polietileno preparadas con metaloceno disponible en el mercado en Total Petrochemicals con el nombre M4040®. Es la pelusa que sale del reactor de resina R2, tiene una densidad de 0,940 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión de 4,0 dg/min y no contiene aditivos. La resina R4 es la misma resina que R3 mezclada en seco con el 0,25 % en peso, en base al peso total de resina y los aditivos, de Irgafos 168, del 0,125 % en peso de Irganox 1010 y el 0,2 % en peso de Cyasorb THT 4611.

35 La resina R5 es la pelusa que sale del reactor de una resina de polietileno preparadas con metaloceno disponible en el mercado en Total Petrochemicals con el nombre M3580®. Tiene una densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión de 8,0 dg/min y se mezcla en seco con el mismo paquete de aditivos como la resina R4.

Estos aditivos para las resinas R4 y R5 se alimentaron en el alimentador de aditivo como se representa en la Figura 3.

Los resultados de la molienda obtenidos con el extrusor de doble molino se resumen en la Tabla 1.

**TABLA 1.**

Resina	T del molino 1, °C	Potencia del molino 1, kW	T del molino 2, °C	Potencia del molino 2, kW	Producción, kg/h	Energía, kW	kW/ton
R1	75,6	55	-	17,6	635	81,1	127,7
R2	70,55	55	45	17,6	735	81,1	110,3
R3	56,68	50	38,3	14,5	1143	73	63,9
R4	76,11	55	45,56	15,4	1208	18,9	65,3
R5	75,0	55	48,9	14,6	1230	78,1	63,5

40

La resina R3 tenía los mejores comportamientos de sinterización y densificación como puede verse a partir las Figuras 4 y 5 que representan, respectivamente, el tiempo de sinterización y el tiempo de densificación para las resinas R1 a R3.

5 Además, como se ve en la Tabla 1, el consumo de energía necesaria para micronizar la pelusa es mucho menor que la necesaria para moler los gránulos: es como máximo el 60 % de la energía necesaria para moler gránulos de la misma resina de polietileno bajo las mismas condiciones de molienda. Se debe observar además que la energía consumida para extruir los gránulos, de 200 a 400 kW/ton, se debe sumar a la energía más alta necesaria para micronizar dichos gránulos. Para la resina R2 la cantidad de energía requerida para extruir los gránulos aditivados era de aproximadamente 250 kW/ton. La energía total consumida para producir R2 molida por tanto fue de  
10 aproximadamente 370 kW/ton en comparación con los 65 kW/ton para micronizar y aditivar la pelusa R4.

Los gránulos de resina R2, pelusa pura R3 y pelusa aditivada R4 se han micronizado en las mismas condiciones.

Los factores de forma de circularidad, elongación y complejidad están representados, respectivamente, en las figuras 7, 8 y 9. Se puede observar que las pelusas molidas aditivadas y no aditivadas tienen una circularidad muy similar y la elongación como la pelusa sin moler que sale del reactor.

15 El flujo en seco y la densidad aparente de las resinas micronizadas R2, R3 y R4 se presentan en la Tabla 2. Se observa que la pelusa micronizada, esté aditivada o no, tiene un mejor flujo en seco, es decir, un flujo en seco más bajo, y mejor densidad aparente, es decir, mayor densidad aparente, que los gránulos micronizados

**TABLA 2.**

Resina	Flujo en seco s/100g	Densidad aparente g/cm <sup>3</sup>
R2	28,5	34,3
R3	21,4	38,3
R4	22,5	37,2

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la aditivación de resina de polímero para aplicaciones de moldeo por rotación que comprende las etapas de:

a) alimentar en un micronizador una mezcla seca de polvos o gránulos que comprende:

- 5 i) pelusa de polímero que sale directamente del reactor;  
 ii) antioxidante fenólico;  
 iii) fosfito o fosfonito orgánico antioxidante;  
 iv) estabilizador anti-UV;  
 v) opcionalmente estearato metálico;  
 10 vi) opcionalmente adyuvante de densificación;  
 vii) opcionalmente pigmentos;

b) micronizar la mezcla de la etapa a), mientras se mantiene la mezcla a una temperatura desde temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) a al menos 5 °C por debajo de la temperatura de fusión de la resina de polímero, con el fin de obtener un polvo de polímero aditivado que tiene un tamaño homogéneo de 10 a 1000 micrómetros según se requiere para el moldeo por rotación;

c) recuperar el polvo de polímero aditivado, listo para su uso directo en aplicaciones de moldeo por rotación,

**caracterizado porque** no se requiere pre-tratamiento para añadir los aditivos al polímero antes de la etapa de micronización.

20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero es polietileno o polipropileno, preferentemente polietileno.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la temperatura en el micronizador se mantiene a una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por debajo de la temperatura de fusión del polietileno.

25 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el antioxidante fenólico se selecciona entre 3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo o tetraquis(3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritrito, o una mezcla de los mismos.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fosfito o fosfonito orgánico se selecciona entre el éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetil)etil)fenil)fosforoso, fosfito de tris-nonilfenilo, difosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno o éster de 2,4,6-tri-t-butilfenilo del ácido fosforoso y butil-etilpropanodiol cíclico, o una mezcla de los mismos.

30 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el estabilizador UV se selecciona entre estabilizadores de luz de amina impedida tales como 1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-, polímero con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, productos de reacción con N-butyl-1-butanamina y N-butyl-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina o poli((6-morfolino-s-triazina-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)hexametileno (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino) o poli((6-((1,1,3,3-tetrametilbutil)amino)-1,3,5-triazina-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino)-1,6-hexanoil((2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino) o una mezcla de n.º CAS 71878-19-8 y ácido butanodioico, éster dimetilico, polímero con '-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol, o una mezcla de los mismos.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que preferentemente está presente el estearato metálico y se selecciona entre estearato de zinc o de calcio.

40 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está presente el adyuvante de densificación y se selecciona entre una mezcla de un poliéter-éster como componente principal con un componente secundario seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de bloques de poliéter-poliámidas, poliuretano termoplástico, polietilenglicol y fluoropolímero.

45 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es polietileno que tiene una densidad de 0,920 a 0,965 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fusión de 0,5 a 25 dg/min.

10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero es polietileno que tiene un índice de polidispersidad de 2 a 10.

50 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la energía consumida para micronizar la pelusa es inferior al 60 % de la energía consumida para micronizar los gránulos para la misma resina de polietileno y las mismas condiciones de micronización.



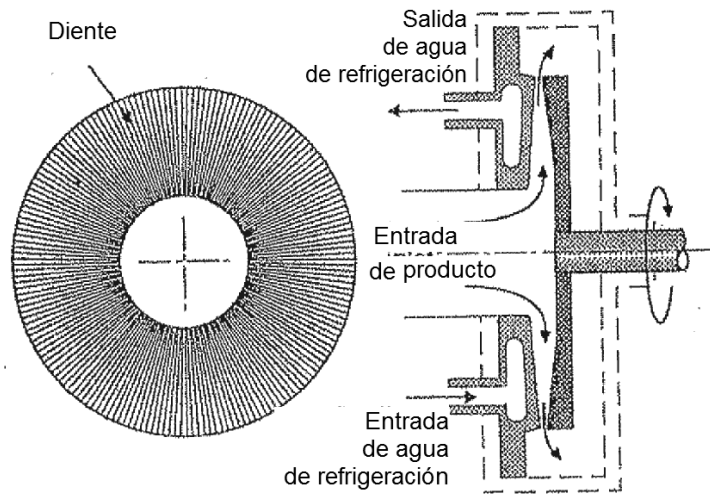


FIGURA 1

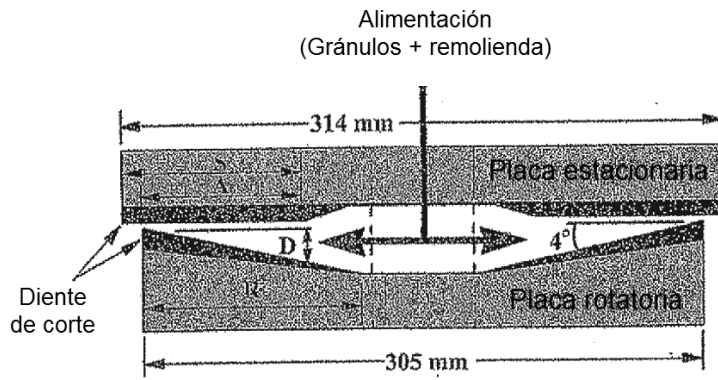


FIGURA 2

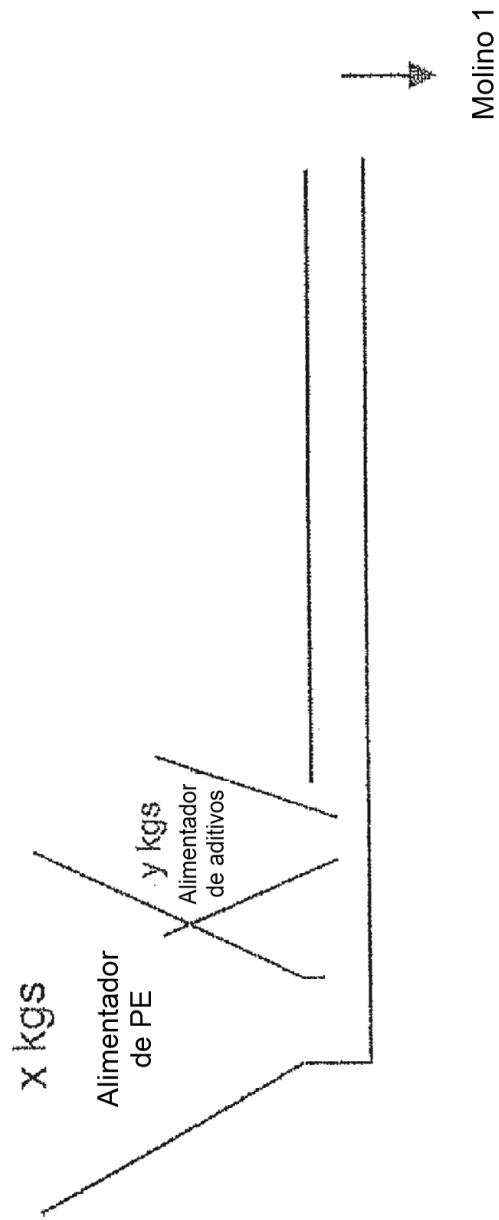


FIGURA 3

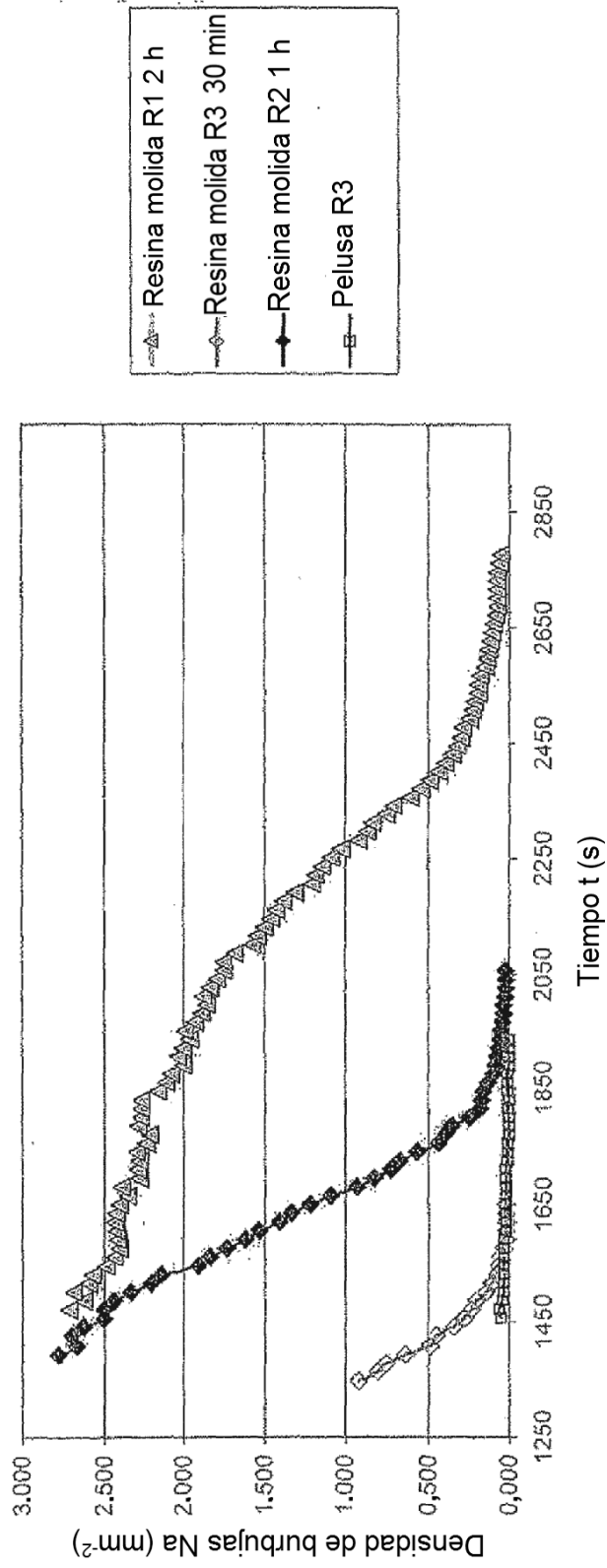
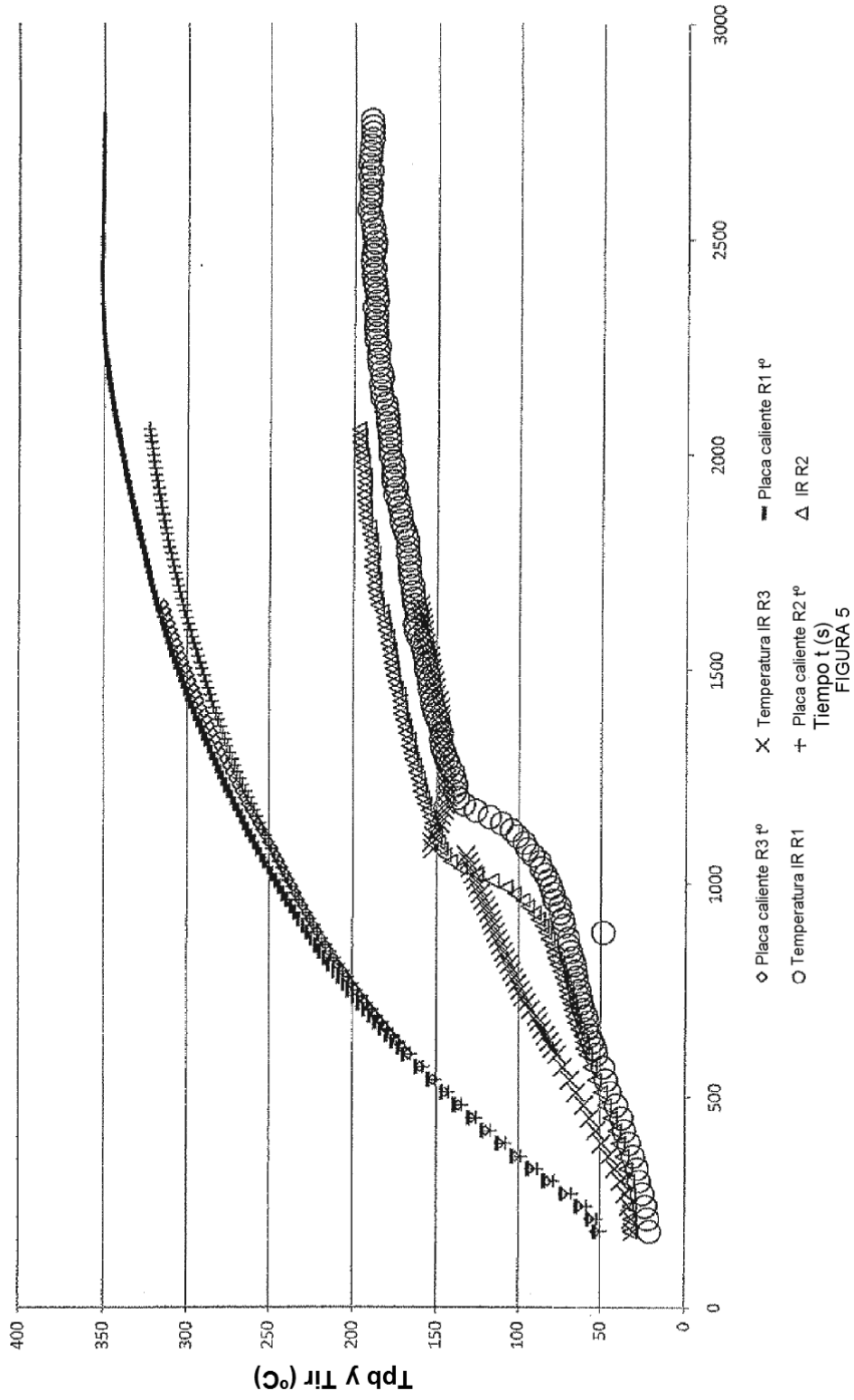


FIGURA 4

Tpb y Tir en función del tiempo



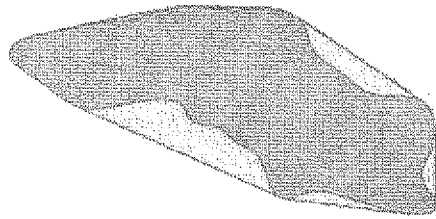


FIGURA 6

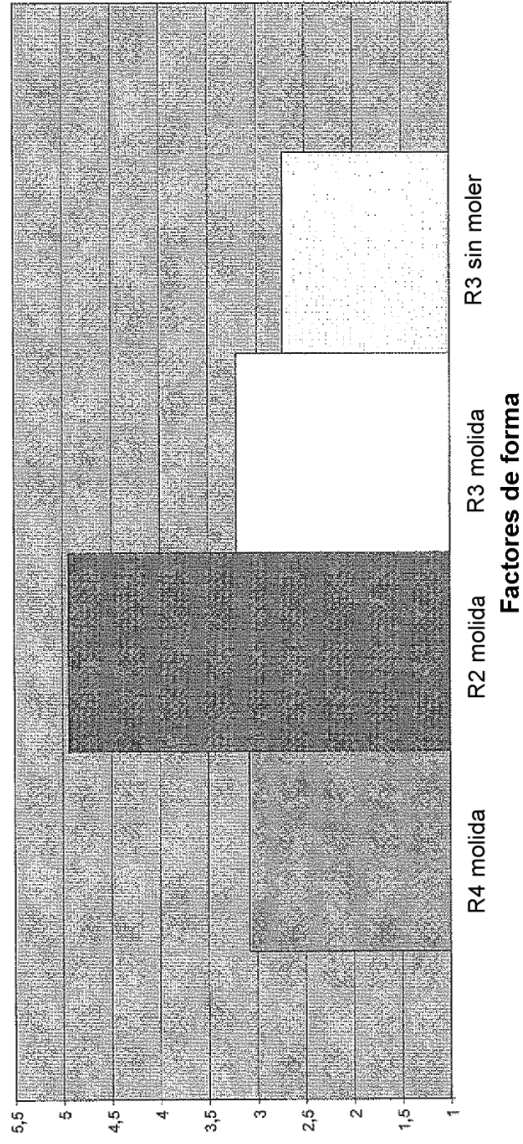


Figura 7

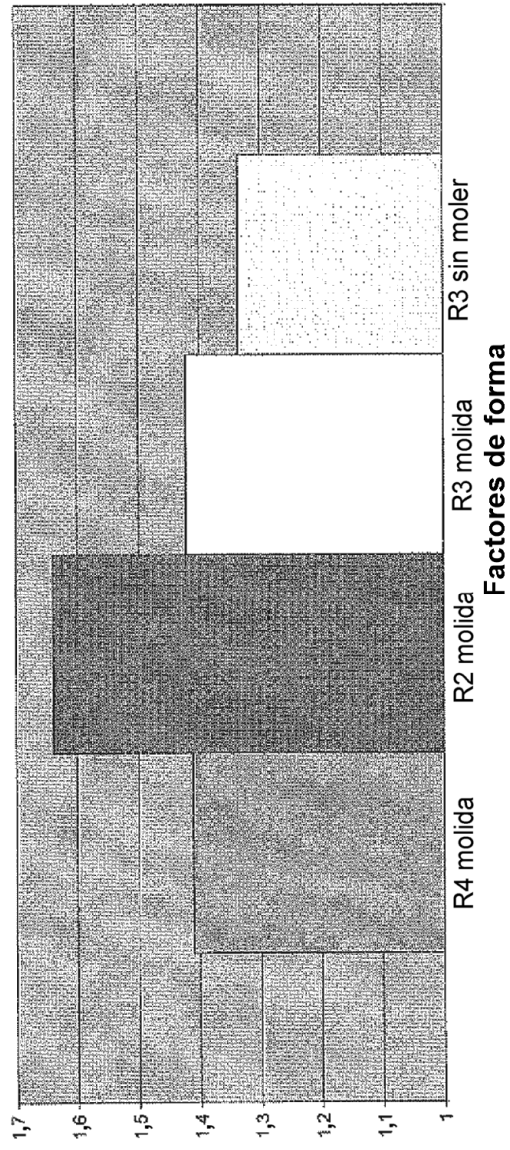


Figura 8

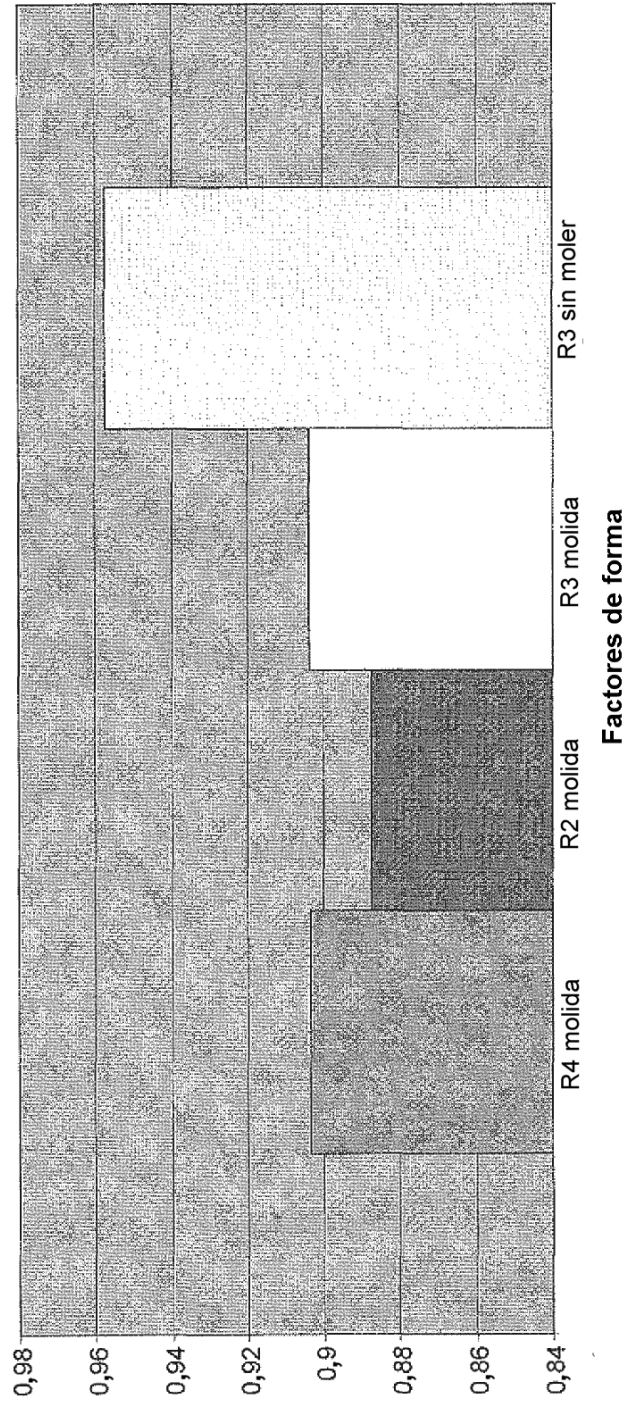


Figura 9