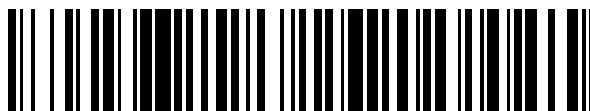


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 012**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06	(2006.01)	C08L 23/00	(2006.01)
B29C 41/00	(2006.01)	C08L 23/26	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01)		
B29C 41/04	(2006.01)		
B29K 23/00	(2006.01)		
C08K 5/14	(2006.01)		
C08L 23/08	(2006.01)		
B29K 105/24	(2006.01)		
C08F 255/02	(2006.01)		
C08F 10/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2015 PCT/IB2015/057690**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16055959**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015 E 15788215 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3204451**

54 Título: **Composición reticulable que comprende polietileno y su uso para el moldeo rotacional**

30 Prioridad:

09.10.2014 IT MI20141767

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT**

72 Inventor/es:

**MARIANI, PAOLO y
BALDUCCI, DANIELE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 775 012 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 reticulable que comprende polietileno y su uso para el moldeo rotacional

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende polietileno.

Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un polietileno de alta densidad (HDPE), al menos un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), al menos un agente de reticulación seleccionado de peróxidos orgánicos, al menos un agente de reticulación conjunta seleccionado de compuestos de alilo.

Dicha composición reticulable puede usarse ventajosamente para moldeo rotacional ("rotomoldeo").

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere además al uso de dicha composición reticulable en moldeo rotacional ("rotomoldeo") y a los productos obtenidos por dicho moldeo rotacional ("rotomoldeo").

El moldeo rotacional ("rotomoldeo") se usa ampliamente para moldear artículos huecos, y puede usarse para moldear recipientes pequeños y grandes como, por ejemplo, tanques de volumen variable, que típicamente varían de 1 litro a 57000 litros. Dichos contenedores se usan para embalar y transportar material, en particular como contenedores para fluidos o sólidos.

El moldeo rotacional se puede utilizar para aseos (baños) portátiles, estuches para instrumentos y baterías, esferas de luz, limpiadores de vapor y cepillos domésticos, contenedores de residuos.

25 El moldeo rotacional ("rotomoldeo") es un procedimiento que es relativamente económico y simple de usar en comparación con otros procedimientos para producir polímeros y, por lo tanto, su uso está aumentando.

En la técnica son conocidas composiciones que comprenden polietileno que pueden usarse en moldeo rotacional.

30 Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 4,900,792 divulga una composición que consiste esencialmente en:

- un polímero seleccionado de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno, o mezclas de los mismos, y dichos polímeros tienen una saturación terminal sustancialmente completa;

35 - de 0.1 partes en peso a 3.0 partes en peso, a base de 100 partes en peso del polímero, de un peróxido orgánico como agente de reticulación; de 0.5 partes en peso a 5.0 partes en peso, a base de 100 partes en peso del polímero, de un agente de reticulación conjunta de alilo seleccionado del grupo de compuestos de dimetacrilato, compuestos de trimetacrilato, divinilbenceno, viniltolueno, vinilpiridina, p-quinona dioxima, ácido acrílico, metacrilato de ciclohexilo y 1,2-polibutadieno;

40 - cantidad suficiente de un compuesto metálico que tiene un catión seleccionado del Grupo IIA y IIB de la Tabla Periódica de Elementos para neutralizar sustancialmente el compuesto ácido en el polímero; y

45 - un peróxido como eliminador de radicales.

Se dice que la composición mencionada anteriormente se usa ventajosamente en procedimientos de moldeo, por ejemplo, en moldeo rotacional ("rotomoldeo").

50 La patente de los Estados Unidos 5,082,902 divulga un procedimiento para formar artículos que comprende:

(1) preparar una mezcla de polímeros que tiene un índice de fluidez (MFI) de 1 g/10 minutos a 200 g/10 minutos, una velocidad de fluidez (MFR) inferior a 35 y una densidad superior a 0.935 g/cm³ que comprende:

55 (a) 5% en peso a 50% en peso de un primer polímero, que tiene una densidad de 0.85 g/cm³ a 0.95 g/cm³, un índice de fluidez (MFI) de 1 g/10 minutos a 200 g/10 minutos y un índice de fluidez (MFR) inferior a 35, y dicho primer polímero comprende un copolímero de etileno con una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

60 (b) del 50% en peso al 95% en peso de un segundo polímero que tiene una densidad que es de 0.015 g/cm³ a 0.15 g/cm³ mayor que la densidad de dicho primer polímero, un índice de fluidez (MFI) que difiere en no más del 50% del índice de fluidez (MFI) de dicho primer polímero, y un índice de fluidez (MFR) inferior a 35, y dicho segundo polímero comprende un homopolímero o un copolímero de etileno con una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono;

(2) someter dicha mezcla de polímeros a moldeo por inyección o moldeo rotacional ("rotomoldeo").

Se dice que los artículos mencionados anteriormente no exhiben las deformaciones severas que se encuentran a menudo si se usan agentes de nucleación y tienen propiedades físicas mejoradas [por ejemplo, energía de impacto total, resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR)].

5 La patente de los Estados Unidos 5,306,775 divulga una composición que comprende:

(a) 30% en peso a 70% en peso de un homopolímero de etileno de bajo peso molecular, en donde dicho homopolímero se obtiene polimerizando etileno con un sistema catalítico a base de óxido de cromo, y en donde dicho homopolímero tiene una densidad superior a 0.96 g/cm³, un índice de fluidez (MFI) superior a 30 g/10 minutos, un índice de heterogeneidad de 2 a 35 y una relación de índice de fluidez de alta carga (HLMFI)/índice de fluidez (MFI) inferior a 40,

(b) de 30% en peso a 70% en peso de un copolímero de etileno de alto peso molecular, en donde dicho copolímero se obtiene copolimerizando etileno con una α -olefina con un sistema catalítico a base de cloruro de titanio, y en donde dicho copolímero tiene una densidad menor de 0.955 g/cm³, un índice de fluidez de alta carga (HLMFI) de 0.1 g/10 minutos a 50 g/10 minutos, y un índice de heterogeneidad de 2 a 10,

en donde dichos porcentajes en peso se basan en el peso total de dicho homopolímero (a) y copolímero (b); y

20 en donde dicha composición tiene un índice de fluidez (MFI) superior a 0.05 g/10 minutos y está esencialmente libre de otros polímeros de etileno.

Se dice que la composición mencionada anteriormente tiene una resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) mejorada.

25 La solicitud de patente de EE.UU. 2005/0215719 divulga una composición a base de polietileno que comprende:

(a) un primer polietileno que tiene un índice de fluidez (MFI) de 0.4 g/10 min a 3.0 g/10 min y una densidad de 0.910 g/cm³ a 0.930 g/cm³; y

(b) un segundo polietileno que tiene un índice de fluidez (MFI) de 10 g/10 min a 30 g/10 min y una densidad de 0.945 g/cm³ a 0.975 g/cm³,

35 en donde la composición tiene una densidad de 0.930 g/cm³ a 0.955 g/cm³ y un índice de fluidez (MFI) de 1.5 g/10 min a 12 g/10 min, en donde el segundo polietileno está presente en una cantidad que varía del 20% en peso al 65% en peso con respecto al peso total del primer y del segundo polietileno y en donde el primer y el segundo polietilenos difieren en densidad en 0.030 g/cm³ a 0.048 g/cm³.

40 Se dice que la composición mencionada anteriormente se usa ventajosamente en moldeo rotacional ("rotomoldeo"). Además, se dice que la composición mencionada anteriormente tiene propiedades físicas mejoradas tales como resistencia mejorada a grietas por estrés ambiental (ESCR) y resistencia al impacto Izod.

45 Puesto que, como se indicó anteriormente, el moldeo rotacional ("rotomoldeo") es un procedimiento que es relativamente menos costoso y más simple de usar con respecto a otros procedimientos para tratar polímeros y, por lo tanto, el uso de los mismos está aumentando, el estudio de nuevas composiciones a base de polietileno, útiles en dicho moldeo rotacional ("rotomoldeo"), sigue siendo de gran interés.

50 Por lo tanto, el solicitante ha asumido el problema de encontrar composiciones reticulables a base de polietileno que puedan usarse ventajosamente en moldeo rotacional ("rotomoldeo").

55 El solicitante ahora ha encontrado que las composiciones reticulables que comprenden al menos un polietileno de alta densidad (HDPE), al menos un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), al menos un agente de reticulación seleccionado de peróxidos orgánicos, al menos un agente de reticulación conjunta seleccionado de compuestos de alilo, en las cantidades específicas indicadas a continuación, son ventajosamente útiles en el moldeo rotacional ("rotomoldeo"). En particular, el solicitante ha descubierto que dichas composiciones reticulables pueden proporcionar productos reticulados que tanto tienen propiedades mecánicas mejoradas, en particular alargamiento a ruptura y resistencia al impacto Izod, como también tienen una buena resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende:

60 (a) de 80% en peso a 98% en peso, preferiblemente de 85% en peso a 95% en peso, de al menos un polietileno de alta densidad (HDPE);

(b) de 2% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, de al menos un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);

65

(c) de 0.2 partes en peso a 1.5 partes en peso, preferiblemente de 0.5 partes en peso a 0.8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b), de al menos un agente de reticulación seleccionado de peróxidos orgánicos;

5 (d) de 0.2 partes en peso a 2.5 partes en peso, preferiblemente de 0.5 partes en peso a 1.0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b), de al menos un agente de reticulación conjunta seleccionado de compuestos de alilo.

10 en donde dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (a) y dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (b) tienen el mismo "índice de fluidez" (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1:2011.

15 Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de intervalos numéricos siempre incluyen los puntos finales, a menos que se indique lo contrario.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "que comprende" también incluye los términos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

20 En una forma preferida de realización de la presente invención, dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (a) puede seleccionarse de polietilenos que tienen una densidad superior a 0.940 g/cm³, que preferiblemente varía de 0.950 g/cm³ a 0.960 g/cm³, y un índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, que varía de 10 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 15 g/10 minutos a 35 g/10 minutos.

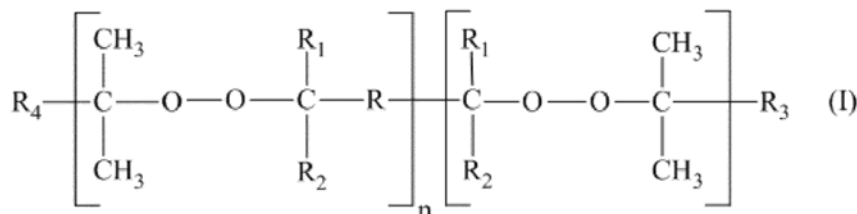
25 En una forma preferida de realización de la presente invención, dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (b) puede seleccionarse de polietilenos que tienen una densidad inferior a 0.940 g/cm³, que preferiblemente varía de 0.915 g/cm³ a 0.935 g/cm³, y un índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, que varía de 1 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 15 g/10 minutos a 35 g/10 minutos.

30 La densidad de dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (a) y dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (b) se determinó de acuerdo con la norma ISO 1183-1: 2004. Ejemplos de polietilenos de alta densidad (HDPE) (a) que pueden usarse en la presente invención y que están actualmente disponibles comercialmente son los productos Eraclene® de las series MQ 70 U, MR 80 U, MS 80 U, de versalis spa.

35 Ejemplos de polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) (b) que pueden usarse en la presente invención y que están actualmente disponibles comercialmente son los productos Flexirene® de MR 50 A, MR 50 U, MR 56 A, MS 20 A, MS 20 U, MS 26 A, MS 40 A, MS 40 U, MT 40 A series, de versalis spa.

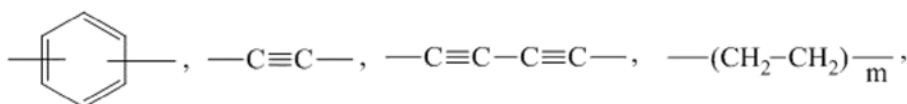
40 Los polietilenos (a) y (b) mencionados anteriormente pueden obtenerse mediante técnicas de polimerización conocidas en la técnica en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta, o en presencia de catalizadores de sitio único tales como catalizadores de metalloceno o hemimetalloceno.

45 En una forma preferida de realización de la presente invención, dichos peróxidos orgánicos (c) pueden seleccionarse, por ejemplo, de peróxidos orgánicos que tienen la fórmula general (I):



en la que:

50 - R es un grupo de hidrocarburo divalente, preferiblemente seleccionado de:



55 en la que m representa un número que varía de 1 a 8;

- R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo de C₁- C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₆;
- R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo de C₁- C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₆;
- n es 0 o 1.

En una forma particularmente preferida de realización de la presente invención, dichos peróxidos orgánicos que tienen la fórmula general (I) se pueden seleccionar, por ejemplo, de: bis(alquilperoxi)alcanos tales como, por ejemplo, 2,5-bis(t-amilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5 bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 3,6-bis(t-butilperoxi)-3,6-dimetiloctano, 2,7-bis (t-butilperoxi)-2,7-dimetiloctano, 8,11-bis(t-butilperoxi) -8,11-dimetiloctadecano, o mezclas de los mismos; bis(alquilperoxi)bencenos como, por ejemplo, α,α'-bis (t-amilperoxi-iso-propil)benceno, α,α'-bis(t-butilperoxi iso-propil)benceno, o mezclas de los mismos; bis(alquilperoxi)acetilenos tales como, por ejemplo, 2,7-dimetil-2,7-di(t-butilperoxi)-octadieno-3,5, 2,7-dimetil-2,7-di(peroxietilcarbonato)-octadieno -3,5, 3,6-dimetil-3,6-di(peroxietilcarbonato)octino-4, 3,6-dimetil-3,6-di(t-butil-peroxi)octino-4, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxi-n-propilcarbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxi-isobutilcarbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxietilcarbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di (α-cumilperoxi)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3.

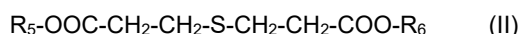
Ejemplos de peróxidos orgánicos (c) que pueden usarse en la presente invención y que están actualmente disponibles comercialmente son los productos Trigonox® 145-E85, Trigonox® 145- 45B-pd, de Akzo Nobel.

En una forma preferida de realización de la presente invención, dichos compuestos de alilo (d) se seleccionan de: metacrilato de alilo, itaconato de dialilo, ftalato de dialilo, trimelitato de trialilo, trimelitato de trimetalilo trialilo, cianurato de trialilo (TAC), iso-cianurato de trialilo (TAIC), fosfato de trialilo, o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente el cianurato de trialilo (TAC).

Ejemplos de compuestos de alilo (d) que pueden usarse en la presente invención y que están actualmente disponibles comercialmente son los productos Luvomaxx® TAC DL 50, Luvomaxx® TAC, de Lehvoss.

Para evitar la reticulación prematura, tanto durante la preparación de la composición reticulable según la presente invención, como durante el moldeo de la misma, se puede añadir opcionalmente un eliminador de peróxido a dicha composición reticulable.

En una forma preferida de realización de la presente invención, dicha composición reticulable puede comprender (e) al menos un eliminador de peróxido seleccionado, por ejemplo, de: compuestos que contienen azufre tales como, por ejemplo, ésteres de ácido tiodipropiónico, o mezclas de los mismos; fosfitos orgánicos, fosfonatos orgánicos, fosfonitos orgánicos, fosfatos orgánicos tales como, por ejemplo, difosfito de di(estearil)pentaitritol, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, o mezclas de los mismos. Se prefieren compuestos que contienen azufre, incluso más preferidos son los ésteres de ácido tiodipropiónico que tienen la fórmula general (II):



en la que R₅ y R₆, iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo, grupos alquenoilo, grupos arilo, grupos cicloalquilo.

Ejemplos específicos de grupos R₅ y R₆ son: metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, isobutilo, t-butilo, amilo, iso-amilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etil-hexilo, t-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, alilo, hexenilo, linoleilo, ricinoleilo, laurilo, estearilo, miristilo, oleilo, fenilo, xililo, tolilo, etilfenilo, naftilo, ciclohexilo, bencilo, ciclopentilo, metilciclohexilo, etilciclohexilo, naftenilo.

Ejemplos específicos de éster de ácido tiodipropionico que pueden usarse ventajosamente en la composición reticulable de acuerdo con la presente invención son: tiodipropionato de monolaurilo, tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de dioleilo, tiodipropionato de diricinoleilo, tiodipropionato de butil-estearilo, tiodipropionato de 2-etilhexil-laurilo, tiodipropionato de di-iso-decilo, tiodipropionato de iso-decil-fenilo, tiodipropionato de bencil-laurilo, diésteres derivados de mezclar alcoholes grasos de coco y ácido tiodipropiónico, diésteres derivados de la mezcla de alcoholes grasos de sebo y ácido tiodipropiónico, diésteres derivados de la mezcla de alcoholes grasos de aceite de semilla de algodón y ácido tiodipropiónico, derivados de la mezcla de alcoholes grasos de aceite de soja y ácido tiodipropiónico, o mezclas de los mismos. Se prefiere el tiodipropionato de diestearilo.

En una forma preferida de realización de la presente invención, dicho eliminador de peróxido (e) puede estar presente en dicha composición reticulable en una cantidad que varía de 0.01 partes en peso a 0.1 partes en peso, preferiblemente que varía de 0.05 partes en peso a 0.08 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b).

En otra forma preferida de realización de la presente invención, dicha composición reticulable puede comprender (f) al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente.

5 Ejemplos específicos de fenoles impedidos estéricamente que pueden usarse ventajosamente en la composición reticulable según la presente invención son: 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-5-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, tetrakis-[metileno—3(3',5-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato]metano, sulfuro de di(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenilo), 2,2,4-trimetil-dihidroquinolina polimerizada, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, ésteres de alquilo de C₁₃-C₁₅ de ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenceno-propanoico, octadecil-3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-benzenopropionato, tetraquis-[metileno-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano, o mezclas de los mismos. Se prefiere el tetraquis[metileno-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil) propionato] metano.

15 En una forma preferida de realización de la presente invención, dicho antioxidante (f) está presente en dicha composición reticulable en una cantidad que varía de 0.01 partes en peso a 0.1 partes en peso, preferiblemente que varía de 0,02 partes en peso a 0.05 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b).

20 La composición reticulable según la presente invención puede comprender opcionalmente otros aditivos comúnmente usados en composiciones reticulables a base de polietileno, en particular en composiciones reticulables a base de polietileno que pueden usarse en moldeo rotacional ("rotomoldeo") tales como, por ejemplo: materiales de carga tales como, por ejemplo, negro de humo, arcilla, talco, carbonato de calcio o mezclas de los mismos; agentes de soplado; agentes de nucleación para sistemas soplados; lubricantes; estabilizadores de UV, colorantes; desactivadores de metales, agentes de acoplamiento.

25 La composición reticulable objeto de la presente invención puede prepararse mediante procedimientos conocidos en la técnica.

30 Por ejemplo, la composición reticulable objeto de la presente invención puede prepararse premezclando el polietileno de alta densidad (HDPE) (a) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo), el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo), el agente de reticulación (c), el agente de reticulación conjunta (d) y los otros compuestos opcionalmente presentes divulgados anteriormente, usando mezcladores conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, mezcladores de tambor de volteado, mezcladores de tambor, mezcladores de tornillo, mezcladores de cinta o turbomezcladores. La premezcla se puede llevar a cabo a temperatura ambiente (25 °C), generalmente a una temperatura que varía de 25 °C a 50 °C, durante un tiempo que varía de 5 minutos a 30 minutos.

35 Al final de dicha premezcla, la composición reticulable obtenida se extrude usando extrusores de doble husillo co-giratorias o contra-giratorias, o extrusores de un solo tornillo. Dicha extrusión se puede llevar a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de reticulación, generalmente a una temperatura que oscila entre 130 °C y 155 °C, y durante un tiempo suficiente para obtener una distribución uniforme de los compuestos presentes en la composición reticulable en el polímero, generalmente por un tiempo que varía de 0.5 minutos a 5 minutos. Al final de dicha extrusión, la composición reticulable obtenida puede granularse y posteriormente formarse y tomar forma usando técnicas conocidas en el estado de la técnica, en particular usando moldeo rotacional ("rotomoldeo").

40 Alternativamente, la composición de reticulación objeto de la presente invención puede obtenerse directamente por extrusión suministrando lo siguiente a un extrusor, que puede seleccionarse de los listados anteriormente:

- 45 (a) el polietileno de alta densidad (HDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo);
- 50 (b) el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo);
- (c) el agente de reticulación, opcionalmente premezclado con dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo) y/o con dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo);
- 55 (d) el agente de reticulación conjunta, opcionalmente premezclado con dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo) y/o con dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo);

60 y los otros compuestos anteriormente descritos, opcionalmente presentes, opcionalmente premezclados con dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo) y/o con dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (como polvo o en forma granulada, preferiblemente como polvo), usando dispositivos de dosificación independientes (por ejemplo, dispositivos de dosificación volumétrica), al comienzo del extrusor (es decir, a la entrada de la máquina). Preferiblemente, para evitar la reticulación prematura, el agente de reticulación (c) se suministra a 3/4 de la longitud del extrusor, y en cualquier caso en dirección descendente de la zona del extrusor donde se funden los polietilenos (a) y (b) utilizados. Al final de la extrusión, la composición reticulable obtenida se trata como se describe anteriormente.

En otro aspecto de la presente invención, dicha composición reticulable se usa en moldeo rotacional ("rotomoldeo").

5 Para este fin, la composición reticulable obtenida después de la extrusión puede granularse, por ejemplo, cortando la composición reticulable extruida en forma de "espagueti" mediante técnicas conocidas en el estado de la técnica tales como, por ejemplo, usando un picador, para obtener gránulos que posteriormente puede someterse a molienda, por ejemplo, usando un molino de cuchillas giratorias, para obtener un polvo que tiene, en general, un diámetro medio de partícula de 350 µm. Posteriormente, el polvo obtenido se coloca en un molde hueco, que típicamente gira alrededor de dos ejes y se calienta dentro de un horno. El polvo se calienta durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para fundir dichos polietilenos (a) y (b) que están presentes en la composición reticulable durante el moldeo rotacional ("rotomoldeo"). En cualquier caso, el tiempo y la temperatura utilizados dependen de muchos factores tales como, por ejemplo, el grosor de los artículos que se pretende obtener mediante moldeo rotacional ("rotomoldeo") y la sensibilidad a la temperatura de los diversos componentes de la composición reticulable utilizada: en cualquier caso, el experto en la materia podrá determinar las condiciones de procedimiento más adecuadas. Por ejemplo, con respecto a la composición reticulable según la presente invención, es posible operar en las siguientes condiciones: espesor de aproximadamente 0,3 cm, temperatura del horno que varía de 220 °C a 290 °C, tiempo que varía de 10 minutos a 20 minutos.

20 En otro aspecto, la invención también se refiere a los productos finales obtenidos por moldeo rotacional ("rotomoldeo") de dicha composición reticulable.

Ejemplos de productos finales que se pueden obtener por moldeo rotacional ("rotomoldeo") son: tanques de gasolina, grandes contenedores de basura, grandes cubos de basura o silos para fertilizantes.

25 Con el fin de comprender mejor la presente invención y ponerla en práctica, a continuación, se dan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos.

Ejemplo 1 (comparativo)

30 100 g de polietileno de alta densidad (HDPE) (Eraclene® MR 80 U de versalis spa) que tiene las siguientes características:

- densidad de 0.955 g/cm³;

35 - Índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, de 25 g/10;

40 0.9 g de cianurato de trialilo (TAC) (Luvomaxx® TAC DL 50 TAC de Lehvoss) y 0.65 g de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexino-3 (Trigonox® 145-45B-pd de Akzo Nobel), se colocaron en un mezclador de tornillo de laboratorio a una temperatura de 25 °C, durante 20 minutos, a una velocidad de mezcla de 60 rpm. Posteriormente, la composición reticulable obtenida se retiró del mezclador interno y se suministró a un extrusor de doble tornillo co-giratorio (D = 30 mm; L/D = 28) y se extruyó mientras se operaba con un perfil de temperatura constante de 135 °C, a un caudal de 7.5 kg/h, y a una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm. El material extrudido en forma de "espagueti" se enfrió en un recorrido de agua, se secó al aire, se granuló usando un picador y posteriormente se sometió a molienda en un molino de cuchillas giratorias, para obtener un polvo con un diámetro medio de partículas de 350 µm.

50 Se midieron las propiedades mecánicas de la composición reticulable obtenida. Para este propósito, las muestras de dicha composición reticulada, obtenidas por moldeo por compresión a 200 °C a una presión de 500 kg/cm², durante 20 minutos, con un espesor de 3.2 mm, una altura de 150 mm y un ancho de 150 mm, se sometieron a mediciones para:

- Elongación a ruptura, de acuerdo con la norma ASTM D 638-10;

55 - Resistencia al impacto Izod, de acuerdo con la norma ASTM D 256-10;

- Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR), de acuerdo con la norma ASTM D 1693, en presencia de una solución al 10% de surfactante (Igepal® CO-630) en agua, a una temperatura de 50 °C.

60 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (comparativo)

65 El ejemplo 2 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se usaron 0.65 g de cianurato de trialilo (TAC) (Luvomaxx® TAC DL 50 de Lehvoss) y 0.9 g de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexino-3 (Trigonox® 145-45B-pd de Akzo Nobel).

Las propiedades mecánicas se midieron como en el Ejemplo 1: los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (invención)

El ejemplo 3 se llevó a cabo de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se usaron los siguientes componentes:

- 90 g de polietileno de alta densidad (HDPE) (Eraclene® MR 80 U de versalis spa) que tiene las siguientes características:

- densidad de 0.955 g/cm³;

- Índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, de 25 g/10;

- 10 g de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (Flexirene® MS 20 U de versalis spa) que tiene las siguientes características:

- densidad de 0.920 g/cm³;

- Índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, de 25 g/10;

- 0.65 g de cianurato de trialilo (TAC) (Luvomaxx® TAC DL 50 de Lehvoss) y

- 0.9 g de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3 (Trigonox® 145-45B-pd de Akzo Nobel).

Las propiedades mecánicas se midieron como en el Ejemplo 1: los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

El ejemplo 4 se realizó del mismo modo que el ejemplo 1, excepto que se usaron 100 g de polietileno de alta densidad (HDPE) (Eraclene® MR 80 U de versalis spa).

Las propiedades mecánicas se midieron como en el Ejemplo 1: los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

PROPIEDADES MECÁNICAS	EJEMPLO 1 (comparativo)	EJEMPLO 2 (comparativo)	EJEMPLO 3 (invención)	EJEMPLO 4 (comparativo)
Elongación a ruptura (%)	280	370	453	120
Ensayo de Izod (23 °C) (J/m)	202.5	277.6	m.n.r.	40
Ensayo de Izod (- 20 °C) (J/m)	75	85	95	35
ESCR (horas)	> 1000	> 1000	> 1000	< 20
m.n.r.: muestra no rota				

A partir de los datos mostrados en la Tabla 1, se puede ver que la composición reticulable objeto de la presente invención [Ejemplo 3 (invención)] tiene propiedades mecánicas mejoradas, en particular el alargamiento a ruptura y la resistencia al impacto Izod, ambas en comparación con el uso de composiciones reticulables que contienen solo polietileno lineal de alta densidad (HDPE) [Ejemplos 1 y 2 (comparativo)] y en comparación con la composición no reticulable que contiene solo polietileno lineal de alta densidad (HDPE) [Ejemplo 4 (comparativo)].

REIVINDICACIONES

1. Composición reticulable que comprende:

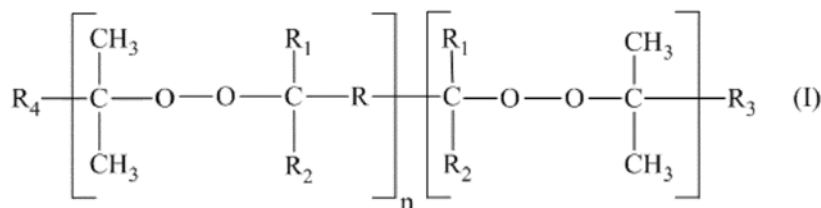
- 5 (a) de 80% en peso a 98% en peso, preferiblemente de 85% en peso a 95% en peso, de al menos un polietileno de alta densidad (HDPE);
- (b) de 2% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 5% en peso a 15% en peso, de al menos un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);
- 10 (c) de 0.2 partes en peso a 1.5 partes en peso, preferiblemente de 0.5 partes en peso a 0.8 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b), de al menos un agente de reticulación seleccionado de peróxidos orgánicos;
- 15 (d) de 0.2 partes en peso a 2.5 partes en peso, preferiblemente de 0.5 partes en peso a 1.0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b), de al menos un agente de reticulación conjunta seleccionado de compuestos de alilo.

en donde dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (a) y dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (b) tienen el mismo "índice de fluidez" (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011.

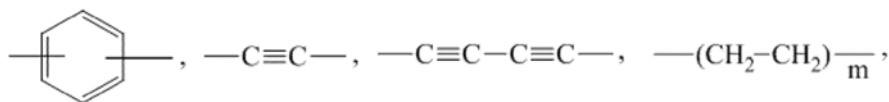
2. Composición reticulable según la reivindicación 1, en la que dicho polietileno de alta densidad (HDPE) (a) se selecciona de polietilenos que tienen una densidad superior a 0.940 g/cm³, que preferiblemente varía de 0.950 g/cm³ a 0.960 g/cm³, y un índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, que varía de 10 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, preferiblemente en el intervalo de 15 g/10 minutos a 35 g/10 minutos.

3. Composición reticulable según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (b) se selecciona de polietilenos que tienen una densidad inferior a 0.940 g/cm³, que preferiblemente varía de 0.915 g/cm³ a 0.935 g/cm³, y un índice de fluidez (MFI), medido a 190 °C con una carga de 2.16 kg de acuerdo con la norma ISO 1133-1: 2011, que varía de 1 g/10 minutos a 100 g/10 minutos, que varía preferiblemente en el intervalo de 15 g/10 minutos a 35 g/10 minutos.

4. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos peróxidos orgánicos (c) se seleccionan de peróxidos orgánicos que tienen la fórmula general (I): en la cual



- R es un grupo de hidrocarburo divalente, seleccionado preferiblemente de:



en la cual m representa un número entre 1 y 8;

- R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo de C₁-C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₆;

- R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan un grupo de alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado, preferiblemente de C₁-C₆;

- n es 0 o 1.

5. Composición reticulable según la reivindicación 4, en la que dichos peróxidos orgánicos que tienen la fórmula general (I) se seleccionan de: bis(alquilperoxi)alcanos tales como 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 3,6-bis(t-butilperoxi)-3,6-dimetiloctano, 2,7-bis(t-butilperoxi)-2,7-dimetiloctano, 8,11-bis(t-butilperoxi)-8,11-dimetilododecano, o mezclas de los mismos; bis(alquilperoxi)bencenos tales como α,α'-bis(t-

- 5 amilperoxi-iso-propil)benceno, α,α' -bis(t-butilperoxi-isopropil) benceno, o mezclas de los mismos; bis(alquilperoxi)acetilenos tales como 2,7-dimetil-2,7-di(t-butilperoxi)-octadiino-3,5, 2,7-dimetil-2,7-di(peroxietilcarbonato)-octadiino-3,5, 3,6-dimetil-3,6-di(peroxietilcarbonato)octino-4, 3,6-dimetil-3,6-di (t-butilperoxi)octino-4, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxi-n-propilcarbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(peroxi-iso-butilcarbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di (peroxietil-carbonato)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(α -cumilperoxi)hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexino-3, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos.
- 10 6. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos compuestos de alilo (d) se seleccionan de: metacrilato de alilo, itaconato de dialilo, ftalato de dialilo, trimelitato de trialilo, trimelitato de trialil-trimetalilo, cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), fosfato de trialilo o mezclas de los mismos.
- 15 7. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición reticulable comprende (e) al menos un eliminador de peróxido seleccionado de: compuestos que contienen azufre tales como ésteres de ácido tiodipropiónico, o mezclas de los mismos; fosfitos orgánicos, fosfonatos orgánicos, fosfonitos orgánicos, fosfatos orgánicos como el difosfito de di(estearil) pentaeritrol, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-bifenilen-4,4'-difosfonito, o mezclas de los mismos.
- 20 8. Composición reticulable según la reivindicación 7, en donde dicho eliminador de peróxido (e) está presente en dicha composición reticulable en una cantidad que varía de 0,01 partes en peso a 0,1 partes en peso, preferiblemente que varía de 0.05 partes en peso a 0.08 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b).
- 25 9. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición reticulable comprende (f) al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente.
- 30 10. Composición reticulable según la reivindicación 9, en donde dicho antioxidante (f) está presente en dicha composición reticulable en una cantidad que varía de 0.01 partes en peso a 0.1 partes en peso, preferiblemente que varía de 0.02 partes en peso a 0.05 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a) + (b).
- 35 11. Uso de la composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en moldeo rotacional ("rotomoldeo").
12. Productos finales obtenidos por moldeo rotacional ("rotomoldeo") de la composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.