



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 803**

51 Int. Cl.:
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 4/60 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08758721 .8**
96 Fecha de presentación : **21.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2167551**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Composición de polímero de etileno.**

30 Prioridad: **25.05.2007 EP 07010464**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.03.2011

73 Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA

72 Inventor/es: **Sengupta, Pratip;**
Groeneboom, Robert, Harm;
De vos, Roelof, Franciscus, Gerardus, Maria y
Martens, Johannes, Peter, Antonius

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 355 803 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero de etileno.

5 La invención se refiere a una composición de polímero de etileno, que comprende un polímero de etileno obtenido en presencia de un sistema catalizador a base de cromo.

10 Los polímeros de etileno y los procedimientos para producir éstos, son en general conocidos en el estado de la técnica (véase “Manual del Polietileno, estructura, propiedades y aplicaciones”, de Andrew Peacock, Dekker, Nueva York, 2000). Los procesos para obtener polietileno, tal como por ejemplo polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad o polietileno de baja densidad lineal, incluyen por ejemplo los procesos de fase de gas, fase de solución y fase de suspensión.

15 Con respecto al polietileno de alta densidad (HDPE), la estructura del polímero se ve influenciada por una combinación de las condiciones del catalizador y de la reacción. El HDPE se produce en su mayor parte por polimerización en presencia de un catalizador de tipo Ziegler-Natta o un catalizador de óxido de cromo mediante un proceso en bucle de suspensión. Estos procesos diferentes están descritos en “Manual del Polietileno, estructura, propiedades y aplicaciones” (de Andrew Peacock, Dekker, Nueva York, 2000; páginas 54 y 61-62).

20 El HDPE puede ser procesado, por ejemplo extruido, moldeado por soplado, moldeado por inyección o moldeado por rotación, en artículos tales como por ejemplo contenedores, tambores y tanques para combustible, botellas para uso doméstico y productos químicos, latas de gasolina, contenedores de voluminosidad intermedia, y películas.

25 En muchas de estas aplicaciones, resulta deseable que las resinas sean naturalmente blancas. Sin embargo, algunos de los aditivos utilizados habitualmente conducen a una descoloración del polietileno. La descoloración es un fenómeno complejo y depende de muchos factores, incluyendo por ejemplo residuos de catalizador y estabilizadores. Los residuos de catalizador de los catalizadores a basados en cromo, incluyen productos de descomposición del catalizador respectivo y del catalizador correspondiente. Los procedimientos habituales para mejorar la estabilidad del polietileno incluyen típicamente el uso de uno o más estabilizadores y antioxidantes, tales como, por ejemplo, los organo fosfitos y las organo fosfonitas, los antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente y las aminas (Manual de Degradación de Polímero; Halim Hamid; Segunda Edición, páginas 258-259). El uso de estos aditivos puede resultar exitoso para muchas aplicaciones que requieran procesamiento y estabilidad a largo plazo; sin embargo, estos aditivos contribuyen fuertemente a la descoloración de los polímeros. En particular, la combinación de un antioxidante fenólico y de un residuo de catalizador de polimerización, da como resultado problemas relacionados con el color (Manual de Degradación de Polímero; Halim Hamid; Segunda Edición, página 87).

40 La selección del estabilizador depende del tipo de catalizador y del tipo de proceso productivo. Por ejemplo, el polietileno a base de catalizador de óxido de cromo y el polietileno de tipo Ziegler-Natta a base de titanio, contienen diferentes metales de transición que influyen en el proceso de degradación. Estos tipos de catalizadores muestran diferentes problemas y necesitan diferentes soluciones para sus problemas específicos. Existe aún una necesidad de un medio eficiente para desactivar residuos de catalizador, sin alterar significativamente las propiedades de procesamiento y/o las propiedades físicas y químicas finales del polietileno a base de catalizador de cromo.

45 Un objeto de la presente invención consiste en reducir la descoloración amarilla de una composición de etileno que comprende polietileno basado en catalizador de cromo, que tiene una densidad comprendida en la gama de entre 940 kg/m³ y 970 kg/m³.

50 Este objeto se ha conseguido con una composición de polímero de etileno que comprende un ácido carboxílico y/o una sal de magnesio de un ácido carboxílico, y la composición no comprende ningún poliol.

Estos ácidos y sales actúan a modo de agente de blanqueamiento, y mejoran el rendimiento de color de la composición de polímero de etileno que comprende el polietileno basado en catalizador de cromo.

55 El color (valor b*) del polietileno se mide de acuerdo con CIE-lab (ASTM D 6290-98 y ASTM 313-00).

El valor b* de la composición de polietileno que comprende un ácido carboxílico y/o una sal de magnesio de un ácido carboxílico, es <0 mientras que el valor b* de la composición de polietileno sin la adición de dichos blanqueadores es >0.

60 Además, la determinación del envejecimiento de las placas prensadas muestra que el valor b* para la composición de polietileno con dichos agentes de blanqueamiento es <0,8 mientras que el valor b* para la composición de polietileno sin dichos agentes de blanqueamiento es >1,0 (valor b* determinado después de 5 días y a temperatura de 55°C; de acuerdo con ASTM D6290).

65 Una ventaja adicional de la invención es que el ácido carboxílico y/o la sal de magnesio de un ácido carboxílico no influyen en el sabor o el olor impartido por el polímero a los productos alimenticios envasados utilizando la composición de polímero.

ES 2 355 803 T3

Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen los ácidos mono-, di- o tri-carboxílicos, y las sales de magnesio adecuadas incluyen las sales de magnesio del ácido mono-, di- o tri-carboxílico. También son posibles mezclas de estos ácidos y estas sales.

5 Con preferencia, los ácidos y las sales tienen un punto de fusión menor de 190°C.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el ácido monocarboxílico es un ácido de acuerdo a $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ en el que $n \geq 0$, el ácido dicarboxílico es un ácido de acuerdo a $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ en el que $m \geq 0$, y el ácido tricarboxílico es ácido cítrico.

10 El ácido carboxílico y la sal pueden ser saturados o insaturados.

Con preferencia, el ácido y la sal son compuestos saturados.

15 Con preferencia, el ácido carboxílico se elige en el grupo consistente en ácidos carboxílicos saturados de 1 a 40 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el ácido carboxílico se elige en el grupo consistente en ácidos carboxílicos saturados de 1 a 22 átomos de carbono.

20 Los ácidos adecuados incluyen, por ejemplo, el ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido perlargónico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y/o ácido behénico.

25 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el ácido carboxílico es ácido esteárico o ácido acético.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, la sal de ácido es estearato de magnesio o acetato de magnesio.

30 Con mayor preferencia, se aplica estearato de magnesio.

En general, la cantidad del blanqueador es suficiente para mejorar el color de los gránulos, dentro de la gama de entre 1-5000 ppm con relación al polímero de etileno.

35 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la cantidad del blanqueador está comprendida en la gama de 100 a 1000 ppm con relación al polímero de etileno, y más preferiblemente la cantidad del blanqueador está comprendida en la gama de entre 250 y 600 ppm con relación al polímero de etileno.

40 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición de polietileno comprende también un antioxidante fenólico. Los compuestos fenólicos adecuados incluyen, por ejemplo, el tetrakis (metileno 3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidro cinamato) metano (Irganox 1010 de Ciba), octadecil 3,5-di-t-butil-4-hidroxi hidrocinnamato (Irganox 1076 de Ciba), y/o 2,6-di-ter-butil 4-metil fenol (Lowinox BHT de Chemtura).

45 El antioxidante puede ser añadido en una cantidad comprendida entre, por ejemplo, 100-3000 ppm con relación al polímero de etileno.

Además, la composición puede contener un estabilizador de procesamiento, por ejemplo tris(2,4-diter-butilfenil) fosfito (por ejemplo, Irgafos 168 de Ciba) o tris nonilfenil fosfito (por ejemplo, DOVERPHOS 4 de Dover Chemical) o una combinación de antioxidantes fenólicos y estabilizadores de procesamiento a base de fosfito.

50 El estabilizador de procesamiento puede ser añadido en una cantidad comprendida entre, por ejemplo, 100-3000 ppm con relación al polímero de etileno.

55 En general, un ácido carboxílico y/o una sal de magnesio de un ácido carboxílico, se mezclan con polietileno, y si se desea también con otros aditivos, en una cantidad suficiente para mejorar el color de los gránulos resultantes con anterioridad a la granulación en una extrusora. Los aditivos se añaden en una cantidad de 100 a 2000 ppm. El color mejorado se aprecia en los gránulos extruidos y en las placas moldeadas por compresión fabricadas a partir de los gránulos. La estabilidad de color de los materiales tras el procesamiento puede ser simulada con el envejecimiento de los gránulos y de las placas moldeadas por compresión. El uso de los agentes blanqueadores de acuerdo con la invención, da como resultado la mejora de color también después del procesamiento. El incremento de la descoloración con el paso del tiempo se reduce significativamente.

60 La composición de acuerdo con la invención comprende preferentemente un polietileno obtenido por polimerización en presencia de catalizador de óxido de cromo sobre un soporte.

65 En general, el soporte es sílice. El soporte puede ser modificado de modo que incluya co-geles tales como, por ejemplo, sílice-titanio o sílice-alúmina, y mediante sustitución de la sílice por alúmina o por fosfatos de aluminio amorfos. Además, el soporte puede comprender un ter-gel que se fabrica mezclando una fuente de cromo con el

ES 2 355 803 T3

compuesto de sílice y titanio. El catalizador contenedor de cromo puede estar dopado también con compuestos químicos que contengan, por ejemplo, aluminio, titanio, fósforo, boro o flúor por impregnación de los soportes porosos contenedores de cromo con soluciones de tales compuestos.

5 La presente invención se refiere también a copolímero de etileno a base de etileno y de al menos un co-monómero de olefina que tenga entre tres y diez átomos de carbono por molécula, tal como, por ejemplo, el propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-penteno, 1-hexeno y/o 1-octeno.

Los co-monómeros preferidos son el buteno y el hexeno.

10 El polímero puede ser obtenido mediante polimerización en un reactor simple en presencia de un catalizador contenedor de cromo soportado por sílice y de un promotor que contenga alquil, por ejemplo un compuesto de alquil boro, tal como por ejemplo el trietil boro.

15 El polietileno tiene las siguientes características:

- una gama de densidad comprendida entre 940 kg/m³ y 970 kg/m³ (de acuerdo con ISO 1183),
- un alto índice de fusión de carga (HLMI) comprendido entre 0 y 50 g/10 min (de acuerdo también con ISO 1133), y
- una M_w/M_n comprendida entre 8 y 50 (de acuerdo con medición de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC)).

25 El ESCR es mayor de 5 horas (de acuerdo con el procedimiento de DSM STAC 100-1106).

En general, la polimerización de etileno tiene lugar en un diluyente a una temperatura de entre 90°C y 110°C. Los diluyentes adecuados incluyen, por ejemplo, isobutano y propano. La polimerización también puede tener lugar en un proceso de fase gaseosa. La cantidad de cromo del catalizador es en general de al menos un 0,5% en peso, y con preferencia al menos un 1,0% en peso.

30 En general, el catalizador de cromo se activa antes de ser aplicado a la reacción de polimerización. La activación puede tener lugar bajo diferentes condiciones. La activación tiene lugar generalmente a temperatura elevada, por ejemplo, a una temperatura por encima de 450°C. La activación puede tener lugar en diferentes atmósferas, por ejemplo en aire seco.

Las composiciones de polietileno de alta densidad de acuerdo con la invención pueden estar por ejemplo extruidas, moldeadas por soplado, moldeadas por inyección o moldeadas por rotación en artículos tales como, por ejemplo, botellas, contenedores, tanques y tambores de combustible, botellas para uso doméstico y productos químicos, latas de gasolina, contenedores de voluminosidad intermedia, y pueden ser sopladas en películas. Las composiciones también pueden contener aditivos tales como por ejemplo, lubricantes, rellenos, estabilizadores de procesamiento, estabilizadores de UV, antioxidantes, compatibilizadores, agentes antiestáticos, adyuvantes de procesamiento y pigmentos.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la composición de polímero conforme a la presente invención se utiliza en aplicaciones de moldeo por soplado y moldeo rotacional para su uso en el mercado del envasado industrial, para la fabricación de contenedores de voluminosidad intermedia (conocidos habitualmente como IBCs). Estos grandes contenedores industriales pueden tener una capacidad comprendida entre, por ejemplo, 450 y 3000 litros, y pueden ser utilizados para transportar y almacenar volúmenes de líquidos. Los productos muestran una buena resistencia a los agentes atmosféricos, una buena resistencia a las tensiones medioambientales, buena rigidez, buena resistencia al impacto y al apilamiento, buena resistencia química, y buenas propiedades de color.

Otra realización preferida consiste en el uso de la composición conforme a la invención en la producción de tambores de cabeza cerrada herméticamente, tambores de cabeza abierta, latas de gasolina y tanques de combustible.

55 La invención se refiere también a los artículos obtenidos con la composición conforme a la invención.

El documento US 4814367 divulga un polietileno de alta densidad que contiene residuos de catalizador de cromo, que se ha estabilizado utilizando una combinación específica de estabilizador que comprende 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-*t*-butilfenol), un poliol sólido que tiene de cinco a seis átomos de carbono y un hidroxilo alcohólico en cada carbono, y un tris(alquilaril)fosfito. La composición conforme a la presente invención no comprende poliol. El documento US 4814367 enseña que los jabones de metal no tienen ningún efecto sobre la decoloración. Se puede añadir una sal metálica polivalente a la mezcla de estabilizador específico. El documento US 4814367 no indica que el problema de la decoloración amarilla se resuelve en caso de que la composición de polímero de etileno comprenda un ácido carboxílico y/o una sal de magnesio de un ácido carboxílico.

65 El documento WO 2005/111091 divulga una composición de polietileno que comprende un polímero de etileno que puede contener varios aditivos, incluyendo por ejemplo estabilizadores y antioxidantes con el fin de proteger las

ES 2 355 803 T3

resinas frente a su degradación. El documento WO 2005/111091 enseña que la adición de agua en algún punto del proceso de granulación reduce el color de la resina resultante.

La invención va a ser descrita por medio de los ejemplos no limitativos que siguen.

Ejemplos I-IV y Ejemplos Comparativos A-E

1250 ppm de embalaje estabilizador B225 (una mezcla de fenol-fosfito de Ciba que comprende Irganox 1010 e Irgafos 168 en una relación de peso de 1:1), y una cantidad de un aditivo según se muestra en la Tabla 1, fueron combinados con un polietileno de alta densidad (SABIC® B 5210) basado en catalizador de cromo, que tenía una densidad de 952 kg/m³ y un alto índice de fluidez (MFR₂₁) de 10 g/10 min.

Las composiciones fueron extruidas a 160°C en una extrusora Haake de doble husillo que tiene un perfil de temperaturas de extrusora de 140°C (alimentación) - 160°C - 170°C - 170°C - 180°C (molde), y en la que la velocidad del husillo era de 100 rpm. La salida fue de 1 kg/hora. La mezcla de polvo fue alimentada bajo nitrógeno.

Los gránulos extruidos fueron comprobados en cuanto a valores b* normales (de acuerdo con ASTM D 6290-98). Los gránulos fueron a continuación moldeados por compresión a 160°C durante 30 minutos, y enfriados hasta 23°C a razón de 40°C/min en placas, y se midieron los valores b* de las placas (valor b* directo). Las placas fueron envejecidas a continuación durante 1 a 5 días a 55°C y los valores b* fueron medidos al final de cada período de envejecimiento. Todas las mediciones del valor b* fueron llevadas a cabo bajo condiciones ambientales (23°C).

El color de los gránulos y de las placas prensadas fue determinado mediante la medición del valor b* de acuerdo con ASTM D 6290-98.

TABLA 1

Ejemplo	Estabilizador	Aditivo	Valores b*			
			normal	envejecimiento		
			gránulos	placas prensadas		
	B225 ppm	ppm		directo	1 día	5 días
A	1250	Ninguno	1,02	1,59	1,43	1,46
I	1250	500 ppm acetato de Mg	-0,06	0,76	0,71	0,76
II	1250	500 ppm acetato de Mg	-0,06	0,77	0,66	0,76
III	1250	500 ppm estearato de Mg	-0,20	0,46	0,32	0,33
IV	1250	500 ppm Ácido acético	-0,17	0,35	0,39	0,47
B	1250	500 ppm hidróxido de Mg	0,62	1,29	1,31	1,33
C	1250	500 ppm óxido de Mg	1,05	1,53	1,65	1,64
D	1250	500 ppm estearato de Ca	0,31	1,02	0,96	0,97
E	1250	500 ppm acetato de Na	0,23	0,91	0,79	0,89

Los valores de la Tabla 1 muestran que:

- El valor b* de los gránulos en los Ejemplos I-IV es menor de 0, mientras que el valor b* de los gránulos en los Ejemplos Comparativos A-E está dentro de la gama comprendida entre 0,23 y 1,05.
- El valor b* tras la adición de una sal de magnesio del ácido carboxílico, es menor que el valor b* tras la adición de hidróxido de magnesio y de óxido de magnesio.

ES 2 355 803 T3

- El valor b^* tras la adición de acetato de magnesio es menor que el valor b^* tras la adición de acetato de sodio.
- El valor b^* después de la adición de estearato de magnesio es menor que el valor b^* después de la adición de estearato de calcio.
- Las composiciones de estos ejemplos fueron extruidas a 160°C. A temperaturas de extrusión más altas (200-240°C), los efectos de la adición de blanqueadores sobre los valores b^* , se esperaba que fueran más pronunciados.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de etileno, que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad comprendida en la gama de entre 940 kg/m³ y 970 kg/m³, obtenido en presencia de un sistema catalizador a base de cromo, **caracterizada** porque la composición comprende un ácido carboxílico y/o una sal de magnesio de un ácido carboxílico, y la composición no comprende ningún poliol.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico conforme a CH₃(CH₂)_nCOOH en la que n ≥ 0, un ácido dicarboxílico conforme a HOOC(CH₂)_mCOOH en la que m ≥ 0, o un ácido tricarboxílico.
3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada** porque el ácido se elige en el grupo consistente en ácidos carboxílicos saturados de 1 a 22 átomos de carbono.
4. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizada** porque el ácido carboxílico es ácido esteárico o ácido acético.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizada** porque la sal es estearato de magnesio o acetato de magnesio.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizada** porque la composición comprende un antioxidante fenólico.
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizada** porque el polímero de etileno tiene las siguientes características:
 - una densidad comprendida en la gama de entre 940 kg/m³ y 970 kg/m³ (de acuerdo con ISO 1183),
 - un alto índice de fusión de carga (HLMI) comprendido entre 0 y 50 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133), y
 - una M_w/M_n comprendida entre 8 y 50 (de acuerdo con una medición de cromatografía de exclusión por tamaño).
8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizada** porque el polímero de etileno se obtiene por medio de polimerización de etileno en presencia de un catalizador que contiene cromo, soportado por sílice, y de un promotor que contiene alquil.
9. Un artículo fabricado a partir de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
10. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque el artículo es un contenedor de voluminosidad intermedia, un tambor de cabeza cerrada herméticamente, un contenedor de cabeza abierta, una lata de gasolina o un tanque de combustible.