

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 086**

51 Int. Cl.:

<b>C08K 5/103</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/13</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/38</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/526</b>	(2006.01)
<b>C08J 3/22</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2020 PCT/US2020/029045**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2020 WO20223055**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2020 E 20724363 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025 EP 3962993**

54 Título: **Sistemas de aditivos que contienen un antioxidante y un estearato de glicerol para mejorar el color de las resinas de polietileno**

30 Prioridad:

**29.04.2019 US 201916396866**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2025**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.00%)  
10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**KAMPLAIN, JUSTIN W. y  
LANIER, ELIZABETH M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 3 013 086 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

Sistemas de aditivos que contienen un antioxidante y un estearato de glicerol para mejorar el color de las resinas de polietileno

5

Antecedentes de la invención

10

Los polímeros de etileno, como el homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad (HDPE) y el copolímero de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), pueden producirse utilizando diversas combinaciones de sistemas catalizadores y procesos de polimerización. Los sistemas catalizadores basados en Ziegler-Natta, metalloceno y cromo son los más utilizados para producir este tipo de polímeros de etileno.

15

Sin embargo, independientemente del sistema catalizador, los polímeros de etileno que contienen un antioxidante pueden presentar inicialmente un color apagado, formación de color, como amarilleamiento, tras un envejecimiento prolongado, o formación de color cuando se someten a altas temperaturas, como en el procesado por extrusión. Sería beneficioso disponer de sistemas de aditivos que proporcionen a los polímeros de etileno mejoras en uno o más de los colores inicial, envejecido y/o de extrusión multipase. En consecuencia, es a estos fines a los que se dirige en general la presente invención. El documento EP 0 781 803 A1 divulga una mezcla de aditivos para HDPE (composición aditiva capaz de impedir la degradación oxidativa de una composición polimérica sujeta a degradación oxidativa en presencia de oxígeno atmosférico).

20

Compendio de la invención

25

Este resumen se proporciona para introducir de una forma simplificada una selección de conceptos que se describen adicionalmente más adelante en la descripción detallada. Este compendio no está destinado a identificar los rasgos característicos requeridos o esenciales de la materia objeto reivindicada. Tampoco se pretende que este compendio sirva para limitar el alcance del objeto reivindicado. El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

30

35

La presente invención se refiere en general a composiciones poliméricas que tienen un color inicial mejorado, un color envejecido mejorado, un color de extrusión multipase mejorado o cualquier combinación de estas mejoras en el color. Tales composiciones poliméricas contienen un polímero de etileno, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1500 ppm en peso de un estearato de glicerol, y de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 7500 ppm en peso de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.

40

En la presente invención también se proporcionan métodos para mejorar el color (por ejemplo, color inicial, color envejecido o color de extrusión de múltiples pasadas) de una composición de polímero. Un método representativo comprende combinar un polímero de etileno con un sistema aditivo que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante para formar la composición polimérica. La composición polimérica contiene de unas 50 ppm a unas 1500 ppm en peso de un estearato de glicerol, y de unas 250 ppm a unas 7500 ppm en peso de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.

45

50

En otros aspectos de esta invención se describen procesos para producir composiciones de polímeros con un color mejorado (por ejemplo, color inicial, color envejecido o color de extrusión de múltiples pasadas). El proceso comprende (a) poner en contacto un sistema catalizador basado en metales de transición con etileno y un comonomero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de etileno, y (b) combinar el polímero de etileno con un sistema aditivo que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante para formar la composición polimérica. En este proceso, la composición polimérica contiene de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1500 ppm en peso de un estearato de glicerol, y de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 7500 ppm en peso de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.

55

60

Los sistemas aditivos que pueden combinarse con el polímero de etileno para formar la composición polimérica también se incluyen en el presente documento. En un aspecto, se describe una composición de masterbatch, y en este aspecto, la composición de masterbatch contiene una resina portadora y una mezcla de aditivos que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos, en una proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante en un rango de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:150. La relación de peso de la mezcla de resina portadora:aditivo en la composición del masterbatch varía de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 20:80. En otro aspecto, se describe una composición de mezcla de aditivos, y en este aspecto, la composición de aditivos contiene al menos aproximadamente 95 wt. % de una mezcla de aditivos que comprende un estearato de glicerol y un

65

antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos, en una proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante en un intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:150, y menos de o igual a aproximadamente 3 % en peso de un polímero de etileno, un polímero de propileno, o cualquier combinación de los mismos.  
 5 Opcionalmente, puede estar presente un pequeño porcentaje de un agente aglutinante en la composición de la mezcla aditiva.

Tanto el compendio anterior como la descripción detallada siguiente proporcionan ejemplos y son meramente explicativos. Por consiguiente, el compendio anterior y la siguiente descripción detallada no deben considerarse restrictivos. Además, se pueden proporcionar características o variaciones adicionales a las expuestas en el presente documento. Por ejemplo, ciertos aspectos pueden dirigirse a varias combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

15 Breve descripción de las figuras

La **FIG. 1** presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión de múltiples pasadas después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones de polímero de los Ejemplos 1-2.

20 La **FIG. 2** presenta un gráfico del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 1-2.

La **FIG. 3** presenta un gráfico del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de 1ª pasada de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 1-2.

25 La **FIG. 4** presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión multipasada después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 3-5.

La **FIG. 5** presenta un gráfico del Número de Color PE versus el tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 3-5.

30 La **FIG. 6** presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión de múltiples pasadas después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 6-8.

35 La **FIG. 7** presenta un gráfico del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 6-8.

La **FIG. 8** presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión multipasada después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 9-11.

40 La **FIG. 9** presenta un gráfico del Número de Color PE versus el tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 9-11.

45 La **FIG. 10** presenta un gráfico del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 12-14.

La **FIG. 11** presenta un gráfico del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de 1ª pasada de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 12-14.

50 Las **FIGS. 12A-12D** presenta gráficos del Número de Color PE frente al tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 15-25.

55 Las **FIGS. 13A-13B** presentan gráficas del Número de Color PE inicial y del color de extrusión multipase después de 1, 3 y 5 pases de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 15-25.

#### Definiciones

60 Para definir con más claridad los términos utilizados en el presente documento, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de otro modo, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se usa un término en esta divulgación, pero no se define específicamente en esta invención, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª edición (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra divulgación o definición aplicada en esta invención, o deje indefinida o inhabilitada cualquier reivindicación a la que se aplique dicha definición.

65 Las "ppm" (ppm en peso) de cualquier componente aditivo o antioxidante se basan en el peso total de la composición del polímero, a menos que se indique específicamente lo contrario.

En general, los grupos de elementos se indican utilizando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse utilizando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinos para elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos para elementos del Grupo 2, metales de transición para elementos del Grupo 3-12 y halógenos o haluros para elementos del Grupo 17.

Para cualquier compuesto particular divulgado en el presente documento, la estructura general o nombre presentado también pretende abarcar todos los isómeros estructurales, isómeros conformacionales y estereoisómeros que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se indique lo contrario. Así, una referencia general a un compuesto incluye todos los isómeros estructurales a menos que se indique explícitamente lo contrario; por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano, mientras que una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo iso-butilo y un grupo terc-butilo. Adicionalmente, la referencia a una estructura o nombre general abarca todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos, ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, según lo permita o lo requiera el contexto. Para cualquier fórmula o nombre particular que se presente, cualquier fórmula o nombre general presentado también abarca todos los isómeros conformacionales, regioisómeros y estereoisómeros que puedan surgir de un conjunto particular de sustituyentes.

El término "hidrocarburo", siempre que se utiliza en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, se refiere a un compuesto que solo contiene carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares en el hidrocarburo (por ejemplo, hidrocarburo halogenado indica la presencia de uno o más átomos de halógeno que sustituyen a un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo). La expresión "grupo hidrocarbilo" se usa en el presente documento según la definición especificada por la IUPAC: un grupo univalente formado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo (es decir, un grupo que solo contiene carbono e hidrógeno). Los ejemplos no limitantes de grupos hidrocarbilo incluyen grupos alquilo, alquenilo, arilo y aralquilo, entre otros grupos.

El término "polímero" se utiliza en el presente documento de forma genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros de etileno, etc., así como aleaciones y mezclas de los mismos. El término "polímero" también incluye copolímeros de impacto, de bloque, de injerto, aleatorios y alternados. Un copolímero se deriva a partir de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se deriva a partir de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por tanto, el término «polímero» abarca copolímeros, terpolímeros, etc. Del mismo modo, el alcance del término "polimerización" incluye la homopolimerización, la copolimerización, la terpolimerización, etc. Por lo tanto, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina), terpolímeros de etileno y similares, así como mezclas de los mismos. Por tanto, un polímero de etileno engloba los polímeros a menudo denominados en la técnica LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad). Por ejemplo, un copolímero de etileno puede derivarse de etileno y un comonómero, como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se podría clasificar como un copolímero de etileno/1-hexeno. El término "polímero" también incluye todas las configuraciones geométricas posibles, si están presentes y a menos que se indique lo contrario, y dichas configuraciones pueden incluir simetrías isotácticas, sindiotácticas y aleatorias.

El término "cocatalizador" se utiliza generalmente en el presente documento para referirse a compuestos tales como compuestos de aluminóxano, compuestos de organoborón u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, compuestos de organoaluminio, compuestos de organozinc, compuestos de organomagnesio, compuestos de organolitio y similares, que pueden constituir un componente de una composición catalizadora.

Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico", y similares, no dependen del producto o composición real resultante del contacto o reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalizador divulgado o reivindicado, de la naturaleza del sitio catalítico activo, o del destino del componente de co-catalizador o metal de transición después de combinar estos materiales. Por lo tanto, los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto o productos que puedan resultar de poner en contacto estos componentes de partida iniciales, y esto incluye los sistemas o las composiciones de catalizador tanto heterogéneos como homogéneos. Los términos "composición de catalizador", "mezcla de catalizador", "sistema de catalizador", y similares, se pueden utilizar indistintamente a lo largo de esta divulgación.

Aunque en la práctica o ensayo de la invención pueden utilizarse métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los aquí descritos, en el presente documento se describen los métodos, dispositivos y materiales típicos.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige generalmente a composiciones poliméricas, métodos para preparar las composiciones poliméricas y métodos para utilizar las composiciones poliméricas para producir artículos de fabricación. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de polímeros con un color inicial mejorado, un color envejecido mejorado y un color de extrusión multipaso mejorado.

Existen varias técnicas que se pueden utilizar para mejorar el color de las composiciones de polímeros, como la incorporación de diversos antioxidantes que se sabe que dan como resultado un buen color inicial, un color envejecido o un color de extrusión de múltiples pasadas. Se descubrió inesperadamente que un estearato de glicerol puede mejorar el color inicial, el color envejecido y/o el color de extrusión de múltiples pasadas de composiciones a base de polietileno. Esto es particularmente sorprendente, dado que los estearatos de glicerol no son antioxidantes, y no existe ningún mecanismo reconocido para proteger los antioxidantes fenólicos durante el procesado a alta temperatura, como en los experimentos de extrusión multipaso.

## Polímeros de etileno

El polímero de etileno empleado en la composición polimérica abarca homopolímeros de etileno, así como copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno y al menos un comonómero de olefina. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno suelen tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Por ejemplo, los comonómeros típicos pueden incluir, entre otros, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y similares, o combinaciones de los mismos. En un aspecto, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; o alternativamente, el comonómero puede comprender 1-hexeno. Típicamente, la cantidad del comonómero, basada en el peso total del monómero (etileno) y el comonómero, puede estar en un rango de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 % en peso.

En un aspecto, el polímero de etileno de esta invención puede comprender un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, mientras que en otro aspecto, el polímero de etileno puede comprender un homopolímero de etileno, y en otro aspecto más, el polímero de etileno de esta invención puede comprender un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y un homopolímero de etileno. Por ejemplo, el polímero de etileno puede comprender un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno, un homopolímero de etileno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno o cualquier combinación de los mismos. Así, en aspectos de esta invención, el polímero de etileno puede comprender un polímero denominado en la técnica polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); alternativamente, un polímero denominado en la técnica polietileno de alta densidad (HDPE); o alternativamente, una combinación de un LLDPE y un HDPE.

Las densidades de los polímeros a base de etileno divulgados en el presente documento suelen ser superiores o iguales a aproximadamente 0,88 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, mayores o iguales a aproximadamente 0,90 g/cm<sup>3</sup>, o mayores o iguales a aproximadamente 0,91 g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, en aspectos particulares, la densidad puede estar en un rango de aproximadamente 0,88 a aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,93 g/cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,92 a aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup>, de aproximadamente 0,935 a aproximadamente 0,955 g/cm<sup>3</sup>, o de aproximadamente 0,937 a aproximadamente 0,954 g/cm<sup>3</sup>.

Mientras que no se limita a ello, los polímeros de etileno descritos en el presente documento a menudo pueden tener un índice de fusión (MI) en un rango de 0 a aproximadamente 10 g/10 min, de 0 a aproximadamente 5 g/10 min, o de 0 a aproximadamente 1 g/10 min, en algunos aspectos, y de 0 a aproximadamente 0,5 g/10 min, de 0 a aproximadamente 0,3 g/10 min, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 10 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5 g/10 min, en otros aspectos Adicional o alternativamente, el polímero de etileno puede tener un índice de fusión de alta carga (HLMI) en un rango de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 g/10 min, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 g/10 min, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 g/10 min, de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 g/10 min, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 15 g/10 min.

Los polímeros de etileno descritos en el presente documento tienen una distribución de peso molecular que abarca relaciones de Mw/Mn que van de 5 a 40 aproximadamente. Por ejemplo, el Mw/Mn del polímero de

etileno puede estar en un rango de aproximadamente 7 a aproximadamente 35, o en un rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 40.

5 En un aspecto, los polímeros de etileno descritos en el presente documento pueden tener un peso molecular medio en peso (Mw) en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 750.000 g/mol, de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000 g/mol, o de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 750.000 g/mol. En otro aspecto, los polímeros de etileno aquí descritos pueden tener un Mw en un rango de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 750.000 g/mol, de aproximadamente 175.000 a aproximadamente 500.000 g/mol, de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 750.000 g/mol, o de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 600.000 g/mol.

15 En un aspecto, los polímeros de etileno de esta invención pueden tener una distribución de peso molecular unimodal (determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) u otra técnica analítica adecuada). En una distribución de peso molecular unimodal, hay un único pico identificable. Sin embargo, en otro aspecto, el polímero de etileno puede tener una distribución de peso molecular bimodal, y en otro aspecto más, una distribución de peso molecular multimodal.

20 Además, el polímero de etileno descrito en el presente documento puede ser un producto del reactor (por ejemplo, un único producto del reactor), por ejemplo, no una mezcla posterior al reactor de dos polímeros, por ejemplo, con características de peso molecular diferentes. Como reconocería fácilmente el experto en la técnica, se pueden hacer mezclas físicas de dos resinas poliméricas diferentes, pero esto requiere un procesamiento adicional y una complejidad que no se precisa para un producto de reactor.

25 El polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en metalloceno, un sistema catalizador basado en Ziegler-Natta, un sistema catalizador basado en cromo, un sistema catalizador basado en cromo titanado o una combinación de los mismos. En un aspecto, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en metalloceno, mientras que en otro aspecto, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en Ziegler-Natta, y en otro aspecto más, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en cromo, y en otro aspecto más, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en cromo titanado. Por consiguiente, en un aspecto, el polímero de etileno puede ser un polímero de etileno basado en metalloceno (el sistema catalizador basado en metales de transición comprende un compuesto de metalloceno). En otro aspecto, el polímero de etileno puede ser un polímero de etileno basado en Ziegler-Natta (el sistema catalizador basado en metales de transición comprende un catalizador Ziegler-Natta). En otro aspecto, el polímero de etileno puede ser un polímero de etileno a base de cromo (el sistema catalizador a base de metales de transición comprende un catalizador de cromo). En otro aspecto, el polímero de etileno puede ser un polímero de etileno a base de cromo titanado (el sistema catalizador a base de metales de transición comprende un catalizador de cromo titanado).

40 Así, dependiendo del sistema catalizador utilizado (por ejemplo, Ziegler-Natta o cromo titanado), el polímero de etileno puede no contener ninguna cantidad mensurable de circonio y, adicional o alternativamente, ninguna cantidad mensurable de hafnio (por ejemplo, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador que no contenga hafnio ni circonio). Ninguna cantidad mensurable significa por debajo del nivel de detección. Por ejemplo, el polímero de etileno puede contener, independientemente, menos de 0,2 ppm (en peso), menos de 0,1 ppm, menos de 0,08 ppm, o menos de 0,05 ppm, de hafnio y/o circonio.

50 Del mismo modo, si el sistema catalizador es cierto sistema catalizador basado en metalloceno o en cromo, el polímero de etileno puede no contener ninguna cantidad mensurable de titanio (por ejemplo, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador que no contenga titanio), donde ninguna cantidad mensurable significa por debajo del nivel de detección. Por ejemplo, el polímero de etileno puede contener menos de 0,2 ppm (en peso), menos de 0,1 ppm, menos de 0,08 ppm, o menos de 0,05 ppm, de titanio.

55 Del mismo modo, si el sistema catalizador está basado en determinados sistemas catalizadores basados en metalloceno o en Ziegler Natta, el polímero de etileno puede no contener ninguna cantidad mensurable de cromo (por ejemplo, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador que no contenga cromo), donde ninguna cantidad mensurable significa por debajo del nivel de detección. Por ejemplo, el polímero de etileno puede contener menos de 0,2 ppm (en peso), menos de 0,1 ppm, menos de 0,08 ppm, o menos de 0,05 ppm, de cromo.

60 Además, dependiendo del sistema catalizador, el polímero de etileno puede no contener ninguna cantidad medible de magnesio (por ejemplo, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador que no contenga magnesio). Por ejemplo, el polímero de etileno puede contener menos de 5 ppm (en peso), menos de 1 ppm, menos de 0,5 ppm, o menos de 0,1 ppm, de magnesio.

65 Por el contrario, si el sistema catalizador utilizado para producir el polímero de etileno contiene circonio (o hafnio, o titanio, o cromo), entonces el polímero de etileno puede contener, por ejemplo, una cantidad (en

ppm en peso) de circonio (o hafnio, o titanio, o cromo, independientemente) que a menudo oscila entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 15 ppm, entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 10 ppm entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 15 ppm, o entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 10 ppm, de circonio (o hafnio, o titanio, o cromo, independientemente).

5

El polímero de etileno, en tales aspectos de la invención, puede clasificarse como un polímero de etileno a base de cromo titanado. Aunque no se desea estar obligado por la siguiente teoría, se cree que la distribución particular del peso molecular, la distribución de ramificación de cadena larga y corta, las características de insaturación del polímero y los residuos de catalizador de los polímeros de etileno basados en cromo titanado los hacen más susceptibles a la formación de color cuando está presente un antioxidante fenólico, en mucha mayor medida que los polímeros de etileno producidos utilizando sistemas de catalizadores metaloceno o Ziegler-Natta.

10

Ejemplos ilustrativos de polímeros de etileno adecuados que pueden utilizarse en las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento, y que pueden beneficiarse de un color mejorado (color inicial, color envejecido o color de extrusión de múltiples pasadas) incluyen polímeros de etileno catalizados por cromo y polímeros de etileno basados en cromo titanado, como los que pueden producirse en reactores de polimerización de pulpa (por ejemplo, reactores de lodos en bucle).

15

Por ejemplo, la relación (grupos vinileno + trisustituidos + vinilideno)/grupos vinilo del polímero (cantidades por millón de átomos de carbono totales) puede estar comprendida en un intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,7; alternativamente, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,6; alternativamente, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,5; alternativamente, de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,45; alternativamente, de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,6; alternativamente, de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,5; alternativamente, de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,45; o alternativamente, de aproximadamente 0,21 a aproximadamente 0,41.

20

Adicional o alternativamente, el polímero de etileno puede caracterizarse por una relación de (grupos vinileno + trisustituidos + vinilideno)/grupos insaturados totales del polímero (cantidades por millón de átomos de carbono totales) dentro de un intervalo de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,4, de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,35, de aproximadamente 0,14 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,14 a aproximadamente 0,4, de aproximadamente 0,14 a aproximadamente 0,35, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,45, de aproximadamente 0,16 a aproximadamente 0,35, o de aproximadamente 0,18 a aproximadamente 0,29.

25

#### Sistemas aditivos

El sistema de aditivos empleado en la composición polimérica también puede denominarse paquete de aditivos o composición de aditivos, y contiene un estearato de glicerol y un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante fenólico, mientras que en otro aspecto, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante fosfito, y en otro aspecto, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante tioéster, y en otro aspecto, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol, un antioxidante fenólico y un antioxidante fosfito, y en otro aspecto más, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol, un antioxidante fosfito y un antioxidante tioéster, y en otro aspecto más, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol, un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito y un antioxidante tioéster.

30

35

Uno o más de un estearato de glicerol pueden estar presentes en el sistema de aditivos, uno o más de un antioxidante fenólico pueden estar presentes en el sistema de aditivos, uno o más antioxidantes fosfitos pueden estar presentes en el sistema de aditivos, y uno o más antioxidantes tioésteres pueden estar presentes en el sistema de aditivos. Si está presente, el antioxidante fosfito puede ser un antioxidante monofosfito, un antioxidante difosfito o un antioxidante polifosfito, así como cualquier combinación de estos antioxidantes fosfito.

40

En un aspecto de la invención, la composición polimérica contiene monoestearato de glicerol (GMS), mientras que en otro aspecto, la composición polimérica contiene diestearato de glicerol, y en otro aspecto más, la composición polimérica contiene tanto monoestearato de glicerol como diestearato de glicerol. En algunos aspectos de esta invención, al menos aproximadamente el 50 % en peso del estearato de glicerol es monoestearato de glicerol. Así, por ejemplo, al menos aproximadamente el 65 % en peso, al menos aproximadamente el 75 % en peso, al menos aproximadamente el 85 % en peso, al menos aproximadamente el 95 % en peso, o al menos aproximadamente el 99 % en peso del estearato de glicerol puede ser monoestearato de glicerol (GMS).

45

50

La cantidad de estearatos de glicerol en la composición del polímero (individualmente si solo está presente

uno, o total si hay más de uno) varía de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1500 ppm. Los rangos ilustrativos y no limitantes para la cantidad de estearato de glicerol (por ejemplo, GMS) en la composición de polímero pueden incluir desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 1250 ppm, desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 850 ppm, desde aproximadamente 150 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm, desde aproximadamente 150 ppm hasta aproximadamente 500 ppm, desde aproximadamente 200 ppm hasta aproximadamente 1500 ppm, o desde aproximadamente 200 ppm hasta aproximadamente 500 ppm.

La cantidad total de antioxidante(s) fenólico(s), antioxidante(s) fosfito(s) y antioxidante(s) tioéster(es) que pueden estar presentes se encuentra dentro de un rango de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 7500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 5000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 3500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 5000 ppm; o alternativamente, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 2500 ppm.

Cuando un antioxidante fenólico está presente en la composición con un antioxidante fosfito y/o tioéster, la cantidad del antioxidante fenólico (o la cantidad total si hay más de un antioxidante fenólico) puede estar en un rango de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 3500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 2500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 350 ppm a aproximadamente 2000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 2000 ppm; o alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 1000 ppm.

Se puede utilizar cualquier antioxidante fenólico adecuado, o combinación de antioxidantes fenólicos, en la composición del polímero. En un aspecto, el antioxidante fenólico puede comprender IRGANOX™ 1010 (pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), IRGANOX™ 1076 (octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato), IRGANOX™ 1330 (1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benzeno), IRGANOX™ 3114 (tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) isocianurato), IRGANOX™ 129 (2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol)), IRGANOX™ MD 1024 (1,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaoil)hidrazina) y similares, o cualquier combinación de los mismos. Los expertos en la materia conocen otros antioxidantes fenólicos adecuados y también se pueden utilizar en las composiciones poliméricas aquí comprendidas.

Cuando un antioxidante fosfito está presente en la composición, ya sea solo o con un antioxidante fenólico y/o tioéster, la cantidad del antioxidante fosfito (o la cantidad total si hay más de un antioxidante fosfito) puede estar en un rango de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 5000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 3500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 2000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 5000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 3500 ppm; o alternativamente, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 2000 ppm.

El antioxidante fosfito puede comprender un antioxidante monofosfito, un antioxidante difosfito, un antioxidante polifosfito o cualquier combinación de los mismos. Así, puede estar presente en el sistema aditivo (o composición polimérica) un antioxidante monofosfito; alternativamente, un antioxidante difosfito; alternativamente, un antioxidante polifosfito; alternativamente, un antioxidante monofosfito y un antioxidante difosfito; alternativamente, un antioxidante monofosfito y un antioxidante polifosfito; alternativamente, un antioxidante difosfito y un antioxidante polifosfito; o alternativamente, un antioxidante monofosfito, un antioxidante difosfito y un antioxidante polifosfito.

Se puede utilizar cualquier antioxidante monofosfito adecuado, o una combinación de antioxidantes monofosfito, en la composición del polímero. En algunos aspectos, el antioxidante monofosfito puede comprender IRGAFOS™ 168 (fosfito de tris(2,4,6-di-terc-butilfenilo)), HP-10 (fosfito de 2,2'-metilenbis(2,4-di-terc-butilfenilo) 2-etilhexilo) y similares, o cualquier combinación de los mismos. Otros antioxidantes monofosfíticos adecuados son conocidos por los expertos en la materia, y también pueden utilizarse en las composiciones poliméricas incluidas en el presente documento.

Cuando se utiliza, la cantidad de antioxidante (o antioxidantes) monofosfito en la composición del polímero, generalmente, puede variar en el rango de 200 ppm a 5000 ppm. Más típicamente, el antioxidante monofosfito puede estar presente en la composición de polímero en una cantidad en un rango de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 3000 ppm, de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 2000 ppm, de aproximadamente 750 ppm a aproximadamente 3000 ppm, o de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 2500 ppm, y similares.

Cualquier antioxidante difosfito adecuado, o combinación de antioxidantes difosfitos, puede utilizarse en la composición polimérica. En algunos aspectos, el antioxidante difosfito puede comprender ULTRANOX™ 627A (difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol más estabilizador), ULTRANOX™ 626 (difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil) pentaeritritol), PEP-36 (difosfato de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil) pentaeritritol),

DOVERPHOS™ 9228 (difosfato de bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol), DOVERPHOS™ S9228T (difosfito de bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol más estabilizador) y similares, o cualquier combinación de los mismos. Otros antioxidantes difosfíticos adecuados son conocidos por los expertos en la materia, y también pueden utilizarse en las composiciones poliméricas incluidas en el presente documento.

5 Cuando se utiliza, la cantidad del antioxidante difosfito (o antioxidantes) en la composición polimérica normalmente puede abarcar los mismos rangos que la del antioxidante monofosfito, descrito anteriormente. Si en la composición del polímero están presentes tanto un antioxidante difosfito como un antioxidante monofosfito, entonces la relación de peso del antioxidante difosfito al antioxidante monofosfito (difosfito:monofosfito) en la composición del polímero a menudo puede estar dentro de un rango de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10. Más típicamente, la relación de peso de difosfito:monofosfito puede estar en un rango de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5, o de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1:1,2, y similares.

15 Cualquier antioxidante polifosfito adecuado, o combinación de antioxidantes polifosfitos, puede utilizarse en la composición polimérica. En algunos aspectos, el antioxidante de polifosfito puede comprender LGP 11, Weston 705 y similares, o cualquier combinación de los mismos. Otros antioxidantes de polifosfito adecuados son conocidos por los expertos en la materia, y también pueden utilizarse en las composiciones poliméricas incluidas en el presente documento. Cuando se utiliza, la cantidad del antioxidante polifosfito (o antioxidantes) en la composición polimérica puede abarcar típicamente los mismos rangos que la del antioxidante monofosfito, divulgado en el presente documento.

25 Cuando un antioxidante tioéster está presente en la composición con un antioxidante fenólico y/o fosfito, la cantidad del antioxidante tioéster (o la cantidad total si hay más de un antioxidante tioéster) puede estar en un rango de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 2000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 1500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 40 ppm a aproximadamente 1000 ppm; alternativamente, de aproximadamente 40 ppm a aproximadamente 500 ppm; alternativamente, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 350 ppm; o alternativamente, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 250 ppm.

35 En la composición polimérica puede utilizarse cualquier antioxidante tioéster adecuado, o una combinación de antioxidantes tioéster. En algunos aspectos, el antioxidante tioéster puede comprender DSTDP (tiodipropionato de diestearilo), DLTDP (tiodipropionato de dilaurilo) y similares, o cualquier combinación de los mismos. Otros antioxidantes de tioéster adecuados son conocidos por los expertos en la materia y también pueden utilizarse en las composiciones poliméricas incluidas en el presente documento.

40 En consonancia con aspectos de esta invención, el antioxidante puede comprender un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la composición de polímero puede contener una combinación de antioxidantes, como un antioxidante fenólico y un antioxidante fosfito; alternativamente, un antioxidante fenólico y un antioxidante monofosfito; alternativamente, un antioxidante tioéster y un antioxidante fosfito; o alternativamente, un antioxidante tioéster y un antioxidante monofosfito.

45 El sistema de aditivos (o paquete de aditivos, o composición de aditivos) puede estar en cualquier forma adecuada para combinarse con el polímero de etileno y dar lugar a las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento. Dos de estas formas del sistema aditivo son una composición de lote maestro y una composición de mezcla aditiva, y estas composiciones se incluyen en el presente documento. La composición de masterbatch contiene una resina portadora y una mezcla de aditivos, y la mezcla de aditivos comprende un estearato de glicerol y un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos. El estearato de glicerol, el antioxidante fenólico, el antioxidante fosfito y el antioxidante tioéster de la mezcla de aditivos pueden ser cualquier estearato de glicerol, antioxidante fenólico, antioxidante fosfito y antioxidante tioéster divulgados en el presente documento. En la mezcla de aditivos, la relación de peso de estearato de glicerol:antioxidante varía entre aproximadamente 6:1 y aproximadamente 1:150. Esta relación se basa en el peso total de estearato(s) de glicerol y el peso total de antioxidante(s) (antioxidantes fenólicos, fosfitos y tioésteres) presentes en la mezcla de aditivos. La cantidad de resina portadora en la composición del masterbatch no está particularmente limitada, pero la relación de peso de la mezcla de resina portadora:aditivo varía de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 20:80, tal como de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 50:50, o de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 20:80, y similares. Así, la composición de masterbatch puede contener un 95 % en peso de resina portadora y un 5 % en peso de mezcla de aditivos en un aspecto, y un 20 % en peso de resina portadora y un 80 % en peso de mezcla de aditivos en otro aspecto.

65 Se puede utilizar cualquier resina portadora adecuada en la composición del masterbatch. En algunos casos, la resina portadora es la misma que el polímero de etileno con el que se combina la composición masterbatch

5 para formar la composición polimérica. Sin embargo, a menudo la resina portadora es diferente, por lo que puede utilizarse cualquier homopolímero de etileno (incluido el LDPE) o copolímero de etileno adecuado, y la resina portadora puede tener cualquier índice de fusión adecuado (u otra propiedad de flujo de fusión), cualquier densidad adecuada y cualquier distribución de peso molecular adecuada (por ejemplo, unimodal o bimodal). Además, la resina portadora no se limita a polímeros a base de etileno; la resina portadora también puede ser cualquier polímero a base de propileno adecuado, tal como un homopolímero de polipropileno o un copolímero a base de propileno.

10 La composición del masterbatch puede estar en cualquier forma adecuada, pero generalmente, la composición del masterbatch está en forma de pellets. En consecuencia, la composición de masterbatch en pellets puede mezclarse o combinarse con el polímero de etileno y fundirse juntos -por ejemplo, en un sistema de extrusión- para formar la composición polimérica, también a menudo en forma de pellets.

15 Opcionalmente, la composición de masterbatch (o la mezcla de aditivos) puede comprender además al menos otro aditivo, cuyos ejemplos ilustrativos pueden incluir un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, un relleno, un aditivo UV, un aditivo antiestático, un coadyuvante de procesamiento, un depurador de ácido, un depurador de radicales centrado en carbono y similares, o cualquier combinación de los mismos.

20 Refiriéndonos ahora a la composición de mezcla de aditivos, esta composición contiene al menos aproximadamente un 95 % en peso de la mezcla de aditivos (como se ha descrito anteriormente, que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos), y menos o igual a aproximadamente un 3 % en peso de un polímero de etileno, un polímero de propileno, o cualquier combinación de los mismos. En la mayoría de los casos, la composición de mezcla de aditivos contiene  
25 menos o igual a aproximadamente un 1 % en peso de los componentes poliméricos, y a menudo no contiene ninguna cantidad mensurable de un componente polimérico, por lo que la composición de mezcla de aditivos se denomina a menudo composición pura: toda o casi toda la composición de mezcla de aditivos es un componente aditivo activo. Al igual que en la composición de masterbatch, la proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante en la composición de mezcla de aditivos oscila entre aproximadamente 6:1  
30 y aproximadamente 1:150.

En algunos aspectos, al menos aproximadamente el 97 % en peso, al menos aproximadamente el 98 % en peso, al menos aproximadamente el 99 % en peso, o la totalidad de la composición de la mezcla de aditivos es la mezcla de aditivos. Si se necesita un agente aglutinante para preparar la composición de mezcla  
35 aditiva, se puede utilizar cualquier agente aglutinante adecuado, a menudo en niveles de 3-4 % en peso o menos, o 1-2 % en peso o menos, en base al peso total de la composición de mezcla aditiva. Se pueden utilizar diversos aceites y ceras como agente aglutinante, como por ejemplo aceite mineral.

40 La composición de la mezcla de aditivos puede estar en cualquier forma adecuada, tal como en forma de polvo, forma de gránulos, forma de perlas (ovaladas o generalmente esféricas) y similares. De forma similar a la composición de masterbatch, la composición de mezcla de aditivos puede mezclarse o combinarse con el polímero de etileno y fundirse juntos, por ejemplo, en un sistema de extrusión- para formar la composición polimérica, a menudo en forma de gránulos.

45 También de forma similar a la composición de masterbatch, la composición de mezcla de aditivos (o la mezcla de aditivos) puede comprender además al menos otro aditivo, como un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, un relleno, un aditivo UV, un aditivo antiestático, un coadyuvante de procesado, un eliminador de ácidos, un eliminador de radicales centrados en el carbono, y similares, o cualquier combinación de los mismos.  
50

Tanto en la composición de masterbatch como en la composición de mezcla de aditivos, la proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante se encuentra en un intervalo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 1:150. En un aspecto, la relación de peso puede ser de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:75, mientras que en otro aspecto, la relación de peso puede ser de aproximadamente  
55 2:1 a aproximadamente 1:50, y en otro aspecto más, la relación de peso puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:35, y en otro aspecto más, la relación de peso puede ser de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:15.

60 La mezcla de aditivos tanto en la composición de masterbatch como en la composición de mezcla de aditivos contiene un estearato de glicerol y un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos. En un aspecto, la mezcla de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante fenólico, mientras que en otro aspecto, la mezcla de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante fosfito, y en otro aspecto, la mezcla de aditivos puede contener un estearato de glicerol y un antioxidante tioéster, y en otro aspecto, la mezcla de  
65 aditivos puede contener un estearato de glicerol, un antioxidante fenólico, y un antioxidante fosfito (por ejemplo, un antioxidante monofosfito), y en otro aspecto más, el sistema de aditivos puede contener un

estearato de glicerol, un antioxidante fosfito y un antioxidante tioéster, y en otro aspecto más, el sistema de aditivos puede contener un estearato de glicerol, un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito y un antioxidante tioéster. En estos y otros aspectos, el estearato de glicerol puede comprender monoestearato de glicerol (GMS) y, en algunos casos, al menos aproximadamente el 50 % en peso, al menos aproximadamente el 85 % en peso, o al menos aproximadamente el 95 % en peso del estearato de glicerol es GMS.

#### Sistemas catalíticos y procesos de polimerización

Como se describe en el presente documento, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en metalloceno, un sistema catalizador basado en Ziegler-Natta, un sistema catalizador basado en cromo, un sistema catalizador basado en cromo titanado o una combinación de los mismos. Un proceso de polimerización ilustrativo puede comprender el contacto de cualquier sistema de catalizador adecuado basado en metales de transición, o cualquier sistema de catalizador basado en metales de transición divulgado en el presente documento, con etileno y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema de reactor de polimerización para producir el polímero de etileno.

En un aspecto particular de la presente invención, el polímero de etileno puede producirse utilizando un sistema catalizador basado en cromo. El sistema catalizador a base de cromo puede contener un catalizador de cromo titanado en aspectos de esta invención. Ejemplos ilustrativos de dichos catalizadores incluyen MAGNAPORE™ 963, MAGNAPORE™ 964 y similares. Otros catalizadores de cromo adecuados son conocidos por los expertos en la materia y también pueden utilizarse para producir el polímero de etileno que se describe en el presente documento.

El sistema catalizador basado en metales de transición, además del componente de metal de transición, también puede contener un cocatalizador. Cuando está presente, el co-catalizador puede incluir, entre otros, un alquilo metálico, organometálico, co-catalizadores, abarcando el metal boro, aluminio, y similares. Opcionalmente, los sistemas catalíticos proporcionados en el presente documento pueden comprender un cocatalizador o una combinación de cocatalizadores. Por ejemplo, los compuestos de alquil-boro y/o alquil-aluminio a menudo se pueden usar como co-catalizadores en tales sistemas catalíticos. Los compuestos de boro representativos pueden incluir, entre otros, tri-n-butil borano, tripropilborano, trietilborano y similares, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Sin estar limitados a los mismos, los compuestos de aluminio representativos (por ejemplo, compuestos de organoaluminio) pueden incluir trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio, y similares, así como cualquier combinación de los mismos. Además, pueden utilizarse compuestos de aluminóxano, compuestos de organoborón u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, soportes-activadores (óxidos sólidos tratados químicamente) y similares, o combinaciones de los mismos, en el sistema catalizador basado en metales de transición.

Los polímeros de etileno pueden producirse a partir del sistema catalizador basado en metales de transición mediante cualquier proceso adecuado de polimerización de olefinas utilizando diversos tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. Como se usa en esta invención "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina y comonómeros (uno o más de un comonómeros) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen los que pueden denominarse reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor en fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave, y similares, o combinaciones de los mismos; o alternativamente, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor en fase gaseosa, un reactor de solución, o una combinación de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son muy conocidas por los expertos en la materia. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactor pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos pueden utilizar descargas de producto intermitentes y/o continuas. Los sistemas y procedimientos de reactores de polimerización también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero sin reaccionar, el comonómero sin reaccionar y/o el diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un único reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etc.) del mismo o diferente tipo. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes

del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento del otro u otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples

5 reactores pueden incluir cualquier combinación que incluya, entre otros, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucle, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o fase gaseosa. Los múltiples reactores se pueden hacer funcionar en serie, en paralelo o de ambas formas. Por consiguiente, la presente invención abarca sistemas de reactor de polimerización que comprenden un solo

10 reactor, que comprenden dos reactores, y que comprenden más de dos reactores. El sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución, en determinados aspectos de esta invención, así como combinaciones de múltiples reactores de los mismos.

15 Según un aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de lodos de bucle que comprenda bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero se pueden alimentar de manera continua a un reactor de suspensión de bucles, donde se produce la polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, catalizador y diluyente en un reactor de polimerización y la retirada

20 continua de una suspensión, que comprende partículas poliméricas y diluyente, de este reactor. El efluente del reactor se puede evaporar de forma instantánea para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, la evaporación instantánea, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión, la separación por acción ciclónica en un

25 ciclón o hidrociclón o la separación por centrifugación.

Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso en forma de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191, 6,833,415, y 8,822,608.

30

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización de suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de

35 polimerización en bucle pueden producirse en condiciones a granel donde no se utiliza diluyente.

Según otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Dichos sistemas de reactor pueden emplear una corriente continua de reciclaje que contiene uno o más monómeros recirculados de manera continua a través

40 de un lecho fluidizado, en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede retirarse del lecho fluidizado y volverse a recircular al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero puede retirarse del reactor y se puede añadir monómero nuevo o recién preparado para sustituir el monómero polimerizado. Dichos reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso de polimerización en fase gaseosa de olefinas en varias etapas, en el que las olefinas se polimerizan en fase

45 gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Los reactores de fase gaseosa representativos se divulgan en las Patentes de EE. UU. n.º 5,352,749, 4,588,790, 5,436,304, 7,531,606, y 7,598,327.

50 Según aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de alta presión, por ejemplo, puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores recién preparados. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos se pueden arrastrar en una

55 corriente gaseosa y se pueden introducir en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión pueden emplearse adecuadamente para obtener unas condiciones óptimas de reacción de polimerización.

Según otro aspecto más, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero/comonómero se pone en contacto con la composición catalizadora mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un soporte que contenga un diluyente orgánico inerte o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero/comonómero se puede poner en contacto en fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se puede mantener a temperaturas y presiones que darán como resultado

60 la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener un control mejor de la temperatura y para mantener las mezclas de polimerización uniformes en toda la zona

65

de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

El sistema de reactor de polimerización puede comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados pueden incluir además sistemas de purificación de materias primas, almacenamiento y preparación de catalizadores, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación de polímeros, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, carga, análisis de laboratorio y control del proceso. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero de olefina, puede añadirse hidrógeno al reactor de polimerización según sea necesario (por ejemplo, de forma continua, pulsada, etc.).

Las condiciones de polimerización que pueden controlarse para aumentar la eficacia y proporcionar las propiedades deseadas del polímero pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Varias condiciones de polimerización pueden mantenerse sustancialmente constantes, por ejemplo, para la producción de un grado particular del polímero de etileno. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización, según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 185 °C, dependiendo del tipo de reactor(es) de polimerización. En algunos sistemas de reactor, la temperatura de polimerización generalmente puede estar dentro de un rango de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 115 °C, o de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 180 °C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele ser de aproximadamente 1,4 MPa a 3,4 MPa (200 psig a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo, en general, a aproximadamente de 138 MPa a 517 MPa (20 000 psig a 75 000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a temperaturas y presiones más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas al proceso de reacción de polimerización.

Los comonómeros de olefina que pueden emplearse con las composiciones catalizadoras y los procesos de polimerización de esta invención pueden incluir típicamente compuestos de olefina que tengan de 3 a 20 átomos de carbono por molécula y que tengan al menos un doble enlace olefínico. En un aspecto, el comonómero de olefina puede comprender una olefina $C_3-C_{20}$ ; alternativamente, una  $\alpha$ -olefina $C_3-C_{20}$ ; alternativamente, una olefina $C_3-C_{10}$ ; alternativamente, una  $\alpha$ -olefina $C_3-C_{10}$ ; alternativamente, el comonómero de olefina puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-buteno; alternativamente, el comonómero puede comprender 1-hexeno; o alternativamente, el comonómero puede comprender 1-octeno.

En consecuencia, el polímero de etileno de esta invención puede comprender un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y/o un homopolímero de etileno. En algunos aspectos, el polímero de etileno puede comprender un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno, un homopolímero de etileno o cualquier combinación de los mismos; alternativamente, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, un copolímero de etileno/1-octeno o cualquier combinación de los mismos.

#### Composiciones de polímero

Las composiciones poliméricas que tienen un color mejorado - color inicial y/o color envejecido y/o color de extrusión multipase - se divulgan en el presente documento. La composición polimérica comprende un polímero de etileno, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1500 ppm de un estearato de glicerol, y de aproximadamente 250 ppm a aproximadamente 7500 ppm de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.

La presente invención también abarca métodos para mejorar el color -mejorando el color inicial, y/o mejorando el color envejecido (mejorando el color tras el envejecimiento a largo plazo o reduciendo la formación de color envejecido), y/o mejorando el color de extrusión multipase (mejorando el color tras el procesamiento de extrusión multipase o reduciendo la formación de color del procesamiento de extrusión multipase)- de una composición polimérica. Uno de estos métodos puede comprender la combinación de un polímero de etileno con un sistema de aditivos para formar la composición polimérica, y en este método, el sistema de aditivos comprende un estearato de glicerol y un antioxidante. La composición polimérica

resultante contiene desde aproximadamente 50 ppm hasta aproximadamente 1500 ppm del estearato de glicerol, y desde aproximadamente 250 ppm hasta aproximadamente 7500 ppm de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.

5

La presente invención también abarca procesos para producir composiciones poliméricas con color mejorado – color inicial y/o color envejecido y/o color de extrusión de múltiples pasadas. El proceso comprende (a) poner en contacto un sistema catalizador basado en metales de transición con etileno y un comonómero de olefina opcional en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de etileno, y (b) combinar el polímero de etileno con un sistema aditivo para formar la composición polimérica. En este proceso, el sistema aditivo comprende un estearato de glicerol y un antioxidante. La composición polimérica resultante contiene de unas 50 ppm a unas 1500 ppm del estearato de glicerol, y de unas 250 ppm a unas 7500 ppm de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster o cualquier combinación de los mismos.

10

15

En general, las características de las composiciones, métodos y procesos poliméricos aquí divulgados (por ejemplo, las características del polímero de etileno, la cantidad de estearato de glicerol, la cantidad de antioxidante(s), y los antioxidantes fenólicos, fosfitos y tioésteres específicos y (si se utilizan) sus respectivas cargas, entre otros) se describen independientemente en el presente documento y estas características pueden combinarse en cualquier combinación para describir con más detalle las composiciones, métodos y procesos divulgados. Además, pueden realizarse otros pasos antes, durante y/o después de cualquiera de los pasos enumerados en los métodos y procesos divulgados, a menos que se indique lo contrario.

20

25

En consonancia con aspectos de esta invención, la composición polimérica puede estar en forma de gránulos, a menudo denominados gránulos de resina polimérica. Por otra parte, además del sistema de aditivos (estearato de glicerol y los antioxidantes particulares), la composición polimérica también puede contener otros aditivos, ejemplos no limitativos de los cuales pueden incluir un aditivo antibloqueo, un aditivo de deslizamiento, un colorante, un relleno, un aditivo UV (por ejemplo, inhibidores UV y aditivos HALS), un aditivo antiestático, un coadyuvante de procesado (por ejemplo, fluoroelastómeros), un eliminador de ácidos, un eliminador de radicales centrados en el carbono (por ejemplo, hidroxilaminas), y similares, así como cualquier combinación de los mismos.

30

35

El sistema de aditivos puede combinarse con el polímero de etileno (y cualquier aditivo adicional, como deslizante o antibloqueo, puede combinarse con el polímero de etileno) utilizando cualquier técnica adecuada, y en cualquier momento tras la formación del polímero de etileno en un proceso de polimerización y antes de su fabricación en un artículo de producción. Los métodos ejemplares de combinación del sistema de aditivos con el componente de polímero de etileno incluyen, entre otros, la mezcla, el procesamiento por fusión, la extrusión y similares, o combinaciones de los mismos. El sistema de aditivos puede mezclarse previamente y combinarse después con el polímero de etileno, o cada aditivo puede combinarse individualmente con el polímero de etileno. Por ejemplo, el sistema de aditivos puede combinarse con el polímero de etileno después de la polimerización, pero antes de la peletización de la resina de polímero de etileno, como en una extrusora de peletización (por ejemplo, extrusión de un solo tornillo, extrusión de doble tornillo, etc.). La presente invención no se limita a ningún método particular de formación de las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento.

40

45

Las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento, y las composiciones poliméricas producidas por cualquier método o proceso divulgado en el presente documento, pueden tener un color inicial mejorado, un color envejecido mejorado o un color de extrusión multipasada mejorado, o cualquier combinación de dos o más de estas mejoras. En un aspecto, las composiciones de polímero (por ejemplo, pellets de resina) pueden tener un color inicial superior, como más blanca y menos decoloración (por ejemplo, amarilleamiento, rosáceo). Además, o alternativamente, las composiciones poliméricas (por ejemplo, gránulos de resina) pueden tener un color envejecido mejorado; el color es superior después de un envejecimiento a largo plazo, o hay una reducción en la formación de color después del envejecimiento. En consecuencia, los pellets de resina fabricados a partir de las composiciones de polímeros descritas en este documento se pueden almacenar durante largos períodos de tiempo en condiciones ambientales sin la formación de un color inaceptable (por ejemplo, amarilleamiento). Además, o alternativamente, las composiciones poliméricas (por ejemplo, gránulos de resina) pueden tener un color de extrusión multipaso mejorado; el color es superior después del procesamiento de extrusión multipaso o hay una reducción en la formación de color después del procesamiento de extrusión multipaso. En consecuencia, los gránulos de resina fabricados a partir de las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento pueden tener una excelente estabilidad de procesamiento a alta temperatura sin formación inaceptable de color amarillo/descolorido, que generalmente se cuantifica en experimentos de extrusión de múltiples pasadas.

50

55

60

65

Refiriéndonos primero al color inicial (antes del envejecimiento), las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento pueden tener un número de color PE inicial de al menos 200, y en algunos casos, al menos 250, al menos 275, al menos 290, o al menos 300. Generalmente, un polímero que tiene un número

de color PE de 180 o menos tendrá un color amarillento que se nota visualmente.

5 También sorprendentemente, las composiciones poliméricas de esta invención pueden tener un número de color PE inicial que es mayor que o dentro de 50 de (o dentro de 40 de, o dentro de 20 de) una composición polimérica comparable (de otro modo equivalente) que contiene 200-700 ppm (por ejemplo, 200 ppm, o 300 ppm, o 500 ppm, y así sucesivamente) en peso de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol. Esta comparación se realiza en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, de modo que la única diferencia es el estearato de glicerol presente en la composición polimérica frente al antioxidante difosfito presente en la composición polimérica.

10 Haciendo referencia ahora al color envejecido, el rendimiento práctico del color envejecido para las composiciones de polímeros divulgadas en este documento se extiende durante 3 meses o más, o incluso 6 meses o más, y a temperaturas ambiente que varían típicamente de 25 a 45 °C, y en presencia o ausencia de luz. Para acelerar la formación de cualquier color dependiente del tiempo, las pruebas se realizan normalmente a temperaturas más altas (80 °C), como se demuestra en los ejemplos que siguen (ver FIGS. 2, 5, 7, 9, 10 y 12). De acuerdo con aspectos de esta invención, la composición de polímero puede tener un número de color de PE envejecido de al menos 200, y en algunos casos, al menos 220, al menos 240, al menos 260, o al menos 280 después del almacenamiento durante 3 semanas (o durante 4 semanas, o durante 6 semanas, o durante 8 semanas) a una temperatura de 80 °C. Dado que estas condiciones de tiempo-temperatura están diseñadas para simular la estabilidad del color a largo plazo a temperaturas más bajas, pero se aceleran para obtener datos de ensayo más rápidamente, las composiciones poliméricas se almacenan en (o se exponen a) una atmósfera ambiente/aire (es decir, no una atmósfera inerte).

25 También sorprendentemente, las composiciones poliméricas de esta invención pueden tener un número de color PE envejecido que es mayor que o dentro de 50 de (o dentro de 40 de, o dentro de 20 de) una composición polimérica comparable (de otro modo equivalente) que contiene 200-700 ppm (por ejemplo, 200 ppm, o 300 ppm, o 500 ppm, y así sucesivamente) en peso de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol. Como en el caso anterior, esta comparación se realiza en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, de modo que la única diferencia es el estearato de glicerol presente en la composición polimérica frente al antioxidante difosfito presente en la composición polimérica.

35 Refiriéndonos ahora al color de extrusión de múltiples pasadas, la estabilidad de procesamiento a alta temperatura para las composiciones poliméricas divulgadas en el presente documento se lleva a cabo en estudios de extrusión a 240 °C durante una a cinco pasadas de extrusión. De acuerdo con aspectos de esta invención, la composición polimérica puede tener un número de color PE de extrusión de múltiples pasadas de al menos 180, y en algunos casos, al menos 200, al menos 220, al menos 240, o al menos 260, después de una pasada de extrusión (o 3 pasadas de extrusión, o 5 pasadas de extrusión) a una temperatura de 240°C.

40 También sorprendentemente, las composiciones poliméricas de esta invención pueden tener un número de color PE multipaso que es mayor que o dentro de 50 de (o dentro de 40 de, o dentro de 20 de) una composición polimérica comparable (de otro modo equivalente) que contiene 200-700 ppm (por ejemplo, 200 ppm, o 300 ppm, o 500 ppm, y así sucesivamente) en peso de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol. Como en el caso anterior, esta comparación se realiza en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, de modo que la única diferencia es el estearato de glicerol presente en la composición polimérica frente al antioxidante difosfito presente en la composición polimérica.

50 El número de color PE se describe, por ejemplo, en la patente de EE. UU. N.º 6,613,823. Un número de color PE más alto indica un polímero más blanco con menos amarillo/color apagado, y puede calcularse a partir de los valores "a", "b" y "L" de Hunter mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Número de color PE} = L(0,0382L - 0,056a - 0,3374b).$$

55 Los artículos de fabricación pueden formarse a partir de, y/o pueden comprender, las composiciones poliméricas de esta invención y, en consecuencia, se engloban en el presente documento. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender composiciones poliméricas de esta invención pueden incluir, entre otros, una película agrícola, una pieza de automóvil, una botella, un contenedor para productos químicos, un bidón, una fibra o tejido, una película o contenedor para envasado de alimentos, un artículo de servicio alimentario, un depósito de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, un producto de almacenamiento exterior, un equipo de juego exterior, una tubería, una lámina o cinta, un juguete o una barrera de tráfico, y similares. Se pueden emplear diversos procesos para conformar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procesos incluyen moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por rotación, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfiles, termoconformación y similares. Además, a menudo se añaden aditivos (por ejemplo, un aditivo deslizante, un aditivo antibloqueo) a la composición polimérica con el fin de proporcionar atributos beneficiosos en el procesamiento del polímero o en el producto final. Estos procesos y materiales se

describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, número de mediados de noviembre de 1995, Vol. 72, nº 12; y en *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press. En algunos aspectos de esta invención, un artículo de fabricación puede comprender (o producirse a partir de) cualquiera de las composiciones poliméricas aquí descritas, y el artículo de fabricación puede ser o comprender una película, un tubo o un producto moldeado por soplado.

## EJEMPLOS

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como limitaciones impuestas al alcance de la presente invención. Varios otros aspectos, modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en el presente documento, pueden sugerirse a sí mismos a uno de habilidad ordinaria en el arte sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

El índice de fusión (MI, g/10 min) puede determinarse de acuerdo con la norma ASTM D1238 (2013) a 190 °C con un peso de 2.160 gramos, y el índice de fusión de alta carga (HLMI, g/10 min) puede determinarse de acuerdo con la norma ASTM D1238 (2013) a 190 °C con un peso de 21.600 gramos. La densidad del polímero puede determinarse en gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>) en una muestra moldeada por compresión, enfiada a unos 15 °C por hora, y acondicionada durante unas 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con las normas ASTM D1505 (2010) y ASTM D4703 (2016).

Los pesos moleculares y las distribuciones de pesos moleculares pueden obtenerse utilizando un sistema PL-GPC 220 (Polymer Labs, an Agilent Company) equipado con un detector IR4 (Polymer Char, España) y tres columnas Styragel HMW-6E GPC (Waters, MA) funcionando a 145 °C. El caudal de la fase móvil 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 0,5 g/L de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) se fija en 1 mL/min, y las concentraciones de la solución de polímero están en el intervalo de 1,0-1,5 mg/mL, dependiendo del peso molecular. La preparación de las muestras se lleva a cabo a 150 °C durante 4 horas, con agitación ocasional y suave, antes de transferir las soluciones a los viales de muestras para su inyección. Se utiliza un volumen de inyección de unos 200 µL. El método de calibración integral se utiliza para deducir pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares utilizando una resina de polietileno HDPE de Chevron Phillips Chemical Company, MARLEX® BHB5003, como patrón amplio. La tabla integral del patrón amplio puede predeterminarse en un experimento separado con SEC-MALS. Mn es el peso molecular medio en número, Mw es el peso molecular medio en peso, Mz es el peso molecular medio z y Mp es el peso molecular máximo (la ubicación, en peso molecular, del punto máximo de la curva de distribución de pesos moleculares).

Preparación inicial: Todas las formulaciones fueron compuestas en una extrusora de doble tornillo ZSK-30 con una longitud de tornillo de 30" bajo purga de nitrógeno. Los aditivos en polvo se mezclaron en bolsas con la respectiva pelusa de polímero de etileno antes de introducirlos en la extrusora para formar las composiciones poliméricas iniciales. Para el color envejecido, las muestras de los pellets extruidos se envejecieron en un horno de aire forzado a 80 °C durante los períodos de tiempo indicados en los respectivos ejemplos.

Extrusión multipaso: Tras recibir las muestras iniciales del compounding, las formulaciones se procesaron en una extrusora monohusillo Braebender en atmósfera ambiente. El calentamiento y la velocidad del tornillo se ajustaron para obtener una temperatura de fusión de 240 °C para la hebra de polímero (Zona 1 = 190 °C, Zona 2 = 210 °C, Zona 3 = 220 °C, Zona 4 = 230 °C, RPM del tornillo = 50). La hebra de polímero se enfió en un baño de agua y se peletizó.

Las mediciones de color se analizaron en un Labscan XE de Hunterlabs. Este análisis proporcionó valores de color Hunter "a" y Hunter "b" para cada muestra. El valor "a" de Hunter indica la variación de color entre rojo y verde: los valores "a" negativos de Hunter indican verdor, mientras que los valores "a" positivos de Hunter indican enrojecimiento. El valor Hunter "b" indica la variación de color entre el azul y el amarillo: los números Hunter "b" negativos indican azulado, mientras que los valores Hunter "b" positivos indican amarillento. El valor "L" de Hunter indica la variación de color entre el blanco y el negro: los valores "L" negativos de Hunter indican negrura, mientras que los valores "L" positivos de Hunter indican blancura. Los valores "a", "b" y "L" de Hunter se convirtieron a un número de color PE, en el que un número de color PE más alto indica un polímero más blanco, mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Número de color PE} = L(0,0382L - 0,056a - 0,3374b).$$

El contenido de metales, como la cantidad de residuos de catalizador en la composición del polímero, puede determinarse mediante análisis ICP en un instrumento PerkinElmer Optima 8300. Las muestras de polímeros pueden incinerarse en un horno Thermolyne con ácido sulfúrico durante la noche, seguido de una digestión ácida en un HotBlock con HCl y HNO<sub>3</sub> (3:1 v:v).

Los datos de RMN para grupos vinileno, grupos trisustituidos, grupos vinilideno, grupos vinilo y grupos

insaturados totales se determinaron de la siguiente manera. Las muestras de polímero se disolvieron en el disolvente de RMN deuterado 1,1,2,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2). La mezcla de muestra y disolvente se calentó en un bloque calefactor a 130 °C durante 4-5 horas. La mezcla se agitó ocasionalmente con un agitador de acero inoxidable para asegurar una mezcla homogénea. La solución resultante se dejó luego durante la noche (~ 15-16 horas) en el bloque calefactor para garantizar el desenredo completo de las cadenas de polímero. La concentración final de las muestras fue de aproximadamente 3 % en peso. La muestra se equilibró a 125 °C dentro de la sonda durante 15 minutos antes de iniciar la recogida de datos.

Se recopilaron dos datos de RMN de protones diferentes para cada muestra: RMN de protones regular (control) y presaturado. Los datos se recopilaron en un instrumento de RMN de 500 MHz que consta de un imán Oxford de 500 MHz y una consola Bruker Avance III HD. Para la recogida de datos se utilizó una sonda Bruker BBI de 5 mm equipada con gradiente z. Los datos se procesaron con el software Topspin de Bruker (versión 3.2 pl 6).

Los datos regulares de RMN de protones se recopilaron con una secuencia de pulsos *zg* de la biblioteca de secuencias de pulsos de Bruker utilizando los siguientes parámetros de adquisición: retardo de relajación de 5,0 s, anchura de pulso de 7,4 µs, potencia de pulso de 14 W, 4 barridos ficticios, tiempo de adquisición de 5,0 s, 1024 barridos y ventana espectral de 9 ppm. Los datos se procesaron con un ensanchamiento de línea de 0,3 Hz y se rellenaron a cero hasta 65.000 puntos de datos. El espectro se referenció al pico de protones residuales de TCE-d2 (6,0 ppm).

El espectro de RMN de protón de presaturación se recogió con la secuencia de impulsos *zgpr* de la biblioteca de secuencias de impulsos de Bruker utilizando los siguientes parámetros de adquisición: retardo de relajación de 5,0 s, anchura de pulso de 7,4 µs, potencia de pulso de 14 W, 4 barridos ficticios, tiempo de adquisición de 5,0 s, 1024 barridos y ventana espectral de 20 ppm. Los datos se procesaron con un ensanchamiento de línea de 0,3 Hz y se rellenaron a cero hasta 131.000 puntos de datos. El desplazamiento del transmisor se colocó en el centro del pico de protones que surge de los átomos de protones de la cadena principal del polietileno (PE) para una supresión eficiente de ese pico. Este pico de la columna vertebral del PE aparece en la región de 1,40-1,35 ppm. El espectro se referenció al pico de protones residuales de TCE-d2 (6,0 ppm).

En el espectro de protones regular y de presaturación, el área bajo el pico del solvente se calibró a 100. Se integró el espectro de protones regular para el área del solvente y el pico del polímero (3,4 – 0,25 ppm). El espectro de protones de presaturación se integró para el disolvente y los picos de olefinas internas y terminales. El área integral se normalizó a 1000 para informar el contenido de fragmentos de estructura de olefina por cada 10<sup>6</sup> átomos de carbono. Las siguientes ecuaciones se utilizaron para calcular el contenido de olefina (I = área integral y N = número de especies):

$$N_{CH_2} = I_{polimero}/2$$

$$N_{vinileno} = I_{vinileno}/2$$

$$N_{trisub} = I_{trisub}$$

$$N_{vinilo} = I_{vinilo}/2$$

$$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2$$

$$N_{olefina}/10^6 C = N_{olefina}/N_{CH_2} \times 10^6$$

#### Ejemplos 1-2

En el Ejemplo 1, se produjo una composición polimérica con un polietileno a base de cromo titanado (5,5 HLMI, 0,954 g/cc), 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 500 ppm de DOVERPHOS™ S9228T, mientras que en el Ejemplo 2, se produjo una composición polimérica con el polietileno a base de cromo titanado, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS).

La FIG. 1 ilustra el número de color PE inicial para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 1-2 y el color de extrusión multipase después de 1, 3 y 5 pases de extrusión a 240 °C. Un número de color PE más alto refleja una menor formación de amarillo/color apagado. Inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 2 (que contenía 300 ppm de GMS) tenía un color inicial y un color de extrusión multipasada - después de cada pasada- superiores a los de la composición polimérica del Ejemplo 1 (que contenía 500 ppm de S9228T).

La FIG. 2 ilustra el Número de Color PE para los pellets de las composiciones de polímero de los Ejemplos 1-

2 después del envejecimiento a 80 °C durante 10 semanas, y la FIG. 3 ilustra el Número de Color PE para los pellets de extrusión de 1ª pasada de las composiciones de polímero de los Ejemplos 1-2 después del envejecimiento a 80 °C durante 11 semanas. De manera inesperada, como se muestra en la FIG. 2, la composición polimérica del Ejemplo 2 (gránulos iniciales) tuvo un color envejecido superior hasta 10 semanas, en comparación con la composición polimérica del Ejemplo 1. En cuanto al color envejecido de los gránulos sometidos a 1 pasada de procesamiento por extrusión, el color envejecido del Ejemplo 2 fue menor que el del Ejemplo 1, pero generalmente dentro de 20 unidades de número de color PE.

Ejemplos 3-5

En el Ejemplo 3, la composición polimérica se produjo con un polietileno a base de cromo (10 HLMI, 0,948 g/cc), 700 ppm de IRGANOX™ 1010 y 300 ppm de ULTRANOX™ 627A; la composición polimérica del Ejemplo 4 se produjo con el polietileno a base de cromo, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 500 ppm de DOVERPHOS™ S9228T; la composición polimérica del Ejemplo 5 se produjo con el polietileno a base de cromo, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS).

La FIG. 4 presenta un gráfico del Número de Color PE inicial y el color de extrusión de múltiples pasadas después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones de polímero de los Ejemplos 3-5, y la FIG. 5 presenta un gráfico del Número de Color PE versus el tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones de polímero de los Ejemplos 3-5. Inesperadamente, la composición de polímero del Ejemplo 5 (que contiene 300 ppm de GMS) tuvo un color inicial, un color envejecido y un color de extrusión de múltiples pasadas superiores a los del Ejemplo 3.

Además, inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 5 (que contenía 300 ppm de GMS) tenía un color inicial y un color envejecido generalmente comparables a los de la composición polimérica del Ejemplo 4 (que contenía 500 ppm de S9228T). El color inicial y envejecido para el Ejemplo 5 fue menor que el del Ejemplo 4, pero generalmente dentro de 20-40 unidades de número de color PE.

Ejemplo 6-8

En el Ejemplo 6, la composición polimérica se produjo con un polietileno basado en Ziegler-Natta (8 MI, 0,962 g/cc), 125 ppm de DSTDP, 1000 ppm de estearato de calcio y 750 ppm de IRGAFOS™ 168; la composición polimérica del Ejemplo 7 se produjo con el polietileno basado en Ziegler-Natta, 1000 ppm de estearato de calcio, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 500 ppm de DOVERPHOS™ S9228T; La composición polimérica del Ejemplo 8 se produjo con polietileno basado en Ziegler-Natta, 1000 ppm de estearato de calcio, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS).

La FIG. 6 presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión multipasada después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 6-8, y la FIG. 7 presenta un gráfico del número de color PE frente al tiempo a 80 °C para los gránulos de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 6-8. Inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 8 (que contenía 300 ppm de GMS) tenía el mismo color inicial que la de los Ejemplos 6-7.

También, inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 8 (que contiene 300 ppm de GMS) tuvo un color de extrusión multipaso superior al del Ejemplo 7, y un color envejecido que fue menor que el del Ejemplo 7, pero generalmente dentro de 50 unidades de número de color PE.

Ejemplos 9-11

En el Ejemplo 9, la composición polimérica se produjo con un polietileno basado en metaloceno (1,4 MI, 0,916 g/cc), 200 ppm de estearato de calcio, 1000 ppm de IRGANOX™ 1010 y 1500 ppm de IRGAFOS™ 168; la composición polimérica del Ejemplo 10 se produjo con el polietileno basado en metaloceno, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 500 ppm de DOVERPHOS™ S9228T; la composición polimérica del Ejemplo 11 se produjo con el polietileno basado en metaloceno, 700 ppm de IRGANOX™ 1010, 500 ppm de IRGAFOS™ 168 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS). Estas composiciones poliméricas también contenían un coadyuvante de procesamiento de fluoroelastómero.

La FIG. 8 presenta un gráfico del número de color PE inicial y el color de extrusión multipasada después de 1, 3 y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 9-11, y la FIG. 9 presenta un gráfico del número de color PE en función del tiempo a 80 °C para los gránulos de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 9-11. Inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 11 (que contenía 300 ppm de GMS) tenía el mismo color inicial que la de los Ejemplos 9-10.

Además, inesperadamente, la composición polimérica del Ejemplo 11 (que contiene 300 ppm de GMS) tenía

## ES 3 013 086 T3

un color de extrusión multipaso superior al del Ejemplo 10, y un color envejecido que era menor que el del Ejemplo 10, pero generalmente dentro de 10 unidades de número de color PE.

### Ejemplos 12-14

5 En el Ejemplo 12, la composición polimérica se produjo con un polietileno basado en Ziegler-Natta (8 MI, 0,962 g/cc), 125 ppm de DSTDP, 1000 ppm de estearato de calcio y 750 ppm de IRGAFOS™ 168; la composición polimérica del Ejemplo 13 se produjo con el polietileno basado en Ziegler-Natta, 1000 ppm de estearato de calcio, 750 ppm de IRGAFOS™ 168, y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS); la  
10 composición polimérica del Ejemplo 14 se produjo con el polietileno basado en Ziegler-Natta, 125 ppm de DSTDP, 1000 ppm de estearato de calcio, 750 ppm de IRGAFOS™ 168, y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS).

15 La FIG. 10 ilustra el número de color PE para los gránulos de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 12-14 después de envejecer a 80 °C durante 5 semanas, y la FIG. 11 ilustra el número de color PE para los gránulos de extrusión de primera pasada de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 12-14 después de envejecer a 80 °C durante 5 semanas. Inesperadamente, las composiciones poliméricas de los Ejemplos 13-14 (que contenían GMS) tenían un color envejecido superior de los gránulos iniciales durante hasta 5 semanas, y un color envejecido superior de los gránulos sometidos a 1 pasada de procesamiento por  
20 extrusión durante hasta 5 semanas, en comparación con el Ejemplo 12 (que no contenía GMS).

### Ejemplos 15-25

25 En el Ejemplo 15, la composición polimérica se produjo con un polietileno a base de cromo titanado (0,3 MI, 0,957 g/cc), 600 ppm en peso de IRGANOX™ 1076, 125 ppm en peso de IRGAFOS™ 168 y 125 ppm en peso de ULTRANOX™ 626; la composición polimérica del Ejemplo 16 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076, 125 ppm de IRGAFOS™ 168, 125 ppm de ULTRANOX™ 626 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS); la composición polimérica del Ejemplo 17 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 125 ppm de IRGAFOS™ 168; la  
30 composición polimérica del Ejemplo 18 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076, 125 ppm de IRGAFOS™ 168 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS); la composición polimérica del Ejemplo 19 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 125 ppm de ULTRANOX™ 627AV; la composición polimérica del Ejemplo 20 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076, 125 ppm de ULTRANOX™ 627AV y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS); la composición polimérica del Ejemplo 21 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado y 600 ppm de IRGANOX™ 1076; la composición polimérica del Ejemplo 22 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 300 ppm de monoestearato de glicerol (GMS); la composición polimérica del Ejemplo 23 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 1000 ppm de Chemstat 182; La composición  
40 polimérica del Ejemplo 24 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 1000 ppm de PEG 400; la composición polimérica del Ejemplo 25 se produjo con el polietileno a base de cromo titanado, 600 ppm de IRGANOX™ 1076 y 1000 ppm de monoestearato de glicerol (GMS).

45 Las FIGS. 12A-12D presentan gráficas del Número de Color PE versus tiempo a 80 °C para los pellets de las composiciones poliméricas de los Ejemplos 15-25, y las FIGS. 13A-13B presentan gráficas del Número de Color PE inicial y el color de extrusión de múltiples pasadas después de 1, 3, y 5 pasadas de extrusión a 240 °C para las composiciones poliméricas de los Ejemplos 15-25. Estas cifras demuestran mejoras inesperadas en el color inicial, el color envejecido y el color de extrusión en varias pasadas con la incorporación de GMS, ya sea en sistemas de aditivos que contengan un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito o ambos. El  
50 aumento de la cantidad de GMS también tendió a aumentar el número de colores del PE envejecido y el número de colores del PE extruido en varias pasadas. Además, la combinación de GMS con un difosfito produjo una mayor mejora del color que el difosfito solo. El uso de GMS proporcionó un color de extrusión multipaso superior al uso de agentes blanqueadores convencionales (Chemstat 182, amina de sebo etoxilada; y Peg 400, polietilenglicol) y un color envejecido comparable.

### Ejemplo 26

55 En el Ejemplo 26, se analizaron polietilenos a base de cromo titanado y polietilenos a base de cromo mediante RMN para determinar las cantidades respectivas (por millón de átomos de carbono totales) de insaturación de vinileno, insaturación trisustituida, insaturación de vinilideno, insaturación de vinilo e insaturación total. Los resultados se resumen en la Tabla I. Las resinas de cromo titanado tenían proporciones de (grupos vinileno + trisustituidos + vinilideno)/grupos vinilo en el rango de 0,21 a 0,41, mientras que las proporciones estaban en el rango de 0,06 a 0,11 para las resinas de cromo. Del mismo modo, las resinas de cromo titanadas tenían proporciones de (grupos vinileno + trisustituidos +  
60 insaturación de vinilideno)/grupos insaturados totales en el intervalo 0,18-0,29, mientras que las proporciones estaban en el intervalo 0,05-0,10 para las resinas de cromo.

Tabla 1. Resumen de RMAI.

MI o HLM (g/10 min)	Densidad (g/cc)	Forma	Catalizador	Vinileno	Trisub	Vinilideno	Vinilo	(Vinileno + trisub + vinilideno)/vinilo	Grupos Totales Insaturados	(Vinileno + Trisub + Vinilideno)/Total
MI = 0,18	0,946	Pellet	TiCr	66	32	0	364	0,27	462	0,21
MI = 0,20	0,938	Pellet	TiCr	67	8	55	611	0,21	741	0,18
HLM = 21	0,937	Pellet	TiCr	129	145	2	676	0,41	952	0,29
MI = 0,35	0,955	Pellet	Cr	7	13	5	432	0,06	457	0,05
HLM = 10	0,948	Fluff	Cr	57	34	5	861	0,11	957	0,10

La invención se ha descrito anteriormente haciendo referencia a numerosos aspectos y ejemplos específicos. A los expertos en la materia se les ocurrirán muchas variaciones en vista de la descripción detallada anterior. Todas dichas variaciones obvias están dentro del alcance completo previsto de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:
- 5 (i) un polímero de etileno;
- (ii) de 50 ppm a 1500 ppm de un estearato de glicerol;
- 10 (iii) de 250 ppm a 7500 ppm de un antioxidante que comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos; y en donde el polímero de etileno tiene una relación Mw/Mn, en donde Mw y Mn se determinan como se establece en la descripción, en un rango de 5 a 40.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde:
- 15 al menos el 75 % en peso del estearato de glicerol es monoestearato de glicerol; y
- el polímero de etileno comprende un homopolímero de etileno y/o un copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina.
- 20 3. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica comprende:
- de 100 ppm a 850 ppm de estearato de glicerol; y
- de 750 ppm a 5000 ppm del antioxidante; o
- 25 en donde:
- la composición polimérica se presenta en forma de pellets; y
- 30 la composición polimérica tiene un número de color PE inicial, determinado como se indica en la descripción, de al menos 200; o
- en donde el antioxidante comprende:
- 35 el antioxidante fenólico y un antioxidante monofosfito; o
- el antioxidante tioéster y un antioxidante monofosfito.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno contiene:
- 40 menos de 0,2 ppm de circonio;
- menos de 0,2 ppm de hafnio; y
- 45 menos de 5 ppm de magnesio.
5. Un artículo de fabricación que comprende la composición polimérica de la reivindicación 4.
6. La composición de la reivindicación 1, en donde:
- 50 la composición polimérica tiene un número de color PE inicial, determinado como se indica en la descripción, que es superior o está dentro del 20 de una composición polimérica equivalente que contenga 500 ppm de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol;
- 55 la composición polimérica tiene un número de color PE envejecido, determinado como se indica en la descripción, tras un almacenamiento de 4 semanas a una temperatura de 80 °C, que es superior o inferior en un 20 al de una composición polimérica equivalente que contenga 500 ppm de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol;
- 60 la composición polimérica tiene un número de color PE de extrusión en varias pasadas, determinado como se indica en la descripción, después de tres pasadas de extrusión a una temperatura de extrusión de 240 °C que es superior o está dentro del 20 de una composición polimérica equivalente que contenga 500 ppm de un antioxidante difosfito en lugar del estearato de glicerol; o
- 65 cualquier combinación de los mismos.

7. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un polímero de etileno basado en metalloceno, un polímero de etileno basado en Ziegler-Natta, un polímero de etileno basado en cromo, o un polímero de etileno basado en cromo titanado.
- 5 8. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno se caracteriza por:
- una densidad, determinada en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a unos 15 °C por hora, y acondicionada durante 40 horas a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D1505 (2010) y ASTM D4703 (2016), en un intervalo de 0,88 a 0,96  $\text{g/cm}^3$ ;
- 10 un Mw, determinado como se indica en la descripción, comprendido entre 150.000 y 750.000 g/mol;
- un índice de fusión (MI), determinado de acuerdo con ASTM D1238 (2013) a 190 °C con un peso de 2.160 gramos, en un intervalo de 0 a 0,5 g/10 min; y
- 15 un índice de fusión de alta carga (HLM), determinado de acuerdo con ASTM D1238 (2013) a 190 °C con un peso de 21.600 gramos, en un intervalo de 0,5 a 25 g/10 min.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica comprende además al menos otro aditivo seleccionado entre un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, un relleno, un aditivo UV, un aditivo antiestático, un coadyuvante de procesado, un eliminador de ácidos, un eliminador de radicales centrados en el carbono, o cualquier combinación de los mismos.
- 20 10. Un proceso para producir una composición polimérica con color mejorado, el proceso comprende:
- 25 (a) poner en contacto un sistema catalizador a base de metales de transición con etileno y un comonómero olefínico opcional en condiciones de polimerización en un sistema reactor de polimerización para producir un polímero de etileno que tenga una relación Mw/Mn, en donde Mw y Mn se determinan como se indica en la descripción, en un intervalo de 5 a 40; y
- 30 (b) combinar el polímero de etileno con un sistema de aditivos que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante para formar la composición polimérica, en donde la composición polimérica contiene:
- de 50 ppm a 1500 ppm de estearato de glicerol; y
- 35 de 250 ppm a 7500 ppm del antioxidante, en donde el antioxidante comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.
11. El proceso de la reivindicación 10, en donde:
- 40 el sistema catalizador a base de metales de transición es un sistema catalizador a base de metalloceno, un sistema catalizador a base de Ziegler-Natta, un sistema catalizador a base de cromo, un sistema catalizador a base de cromo titanado o una combinación de los mismos;
- 45 el sistema de reactor de polimerización comprende un reactor de solución, un reactor en fase gaseosa, un reactor de pulpa o una combinación de los mismos;
- el polímero de etileno comprende un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno y/o un copolímero de etileno/1-octeno; y
- 50 La etapa de combinación comprende la mezcla y/o el procesamiento por fusión; o
- en donde:
- 55 la composición polimérica comprende de 500 ppm a 3500 ppm del antioxidante;
- el antioxidante comprende un antioxidante monofosfito y el antioxidante fenólico o el antioxidante tioéster;
- la composición polimérica tiene un número de color PE envejecido, determinado como se indica en la descripción, de al menos 200 tras un almacenamiento de 4 semanas a una temperatura de 80 °C; y
- 60 la composición polimérica tiene un número de color PE de extrusión en varias pasadas, determinado como se indica en la descripción, de al menos 200 después de tres pasadas de extrusión a una temperatura de extrusión de 240 °C.
- 65 12. Un método para mejorar el color de una composición polimérica, el método comprende:

- combinar un polímero de etileno que tiene una relación Mw/Mn, determinada como se establece en la descripción, en un intervalo de 5 a 40 con un sistema de aditivos que comprende un estearato de glicerol y un antioxidante para formar la composición polimérica, en donde la composición polimérica contiene:
- 5 de 50 ppm a 1500 ppm de estearato de glicerol; y
- de 250 ppm a 7500 ppm del antioxidante, en donde el antioxidante comprende un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos.
- 10 13. Una composición de masterbatch que comprende:
- (1) una resina portadora; y
- 15 (2) una mezcla de aditivos que comprenda un estearato de glicerol y un antioxidante que comprenda un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos, en una proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante comprendida entre 6:1 y 1:150;
- en donde la relación en peso de la mezcla de resina portadora:aditivo está en un rango de 95:5 a 20:80.
- 20 14. La composición de la reivindicación 13, en donde:
- la resina portadora comprende un polímero de etileno, un polímero de propileno o cualquier combinación de los mismos; y
- 25 la proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante está en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:75; o
- en donde:
- 30 la composición del masterbatch se presenta en forma de gránulos; y
- la composición de masterbatch comprende además al menos otro aditivo seleccionado entre un aditivo antibloqueo, un aditivo deslizante, un colorante, una carga, un aditivo UV, un aditivo antiestático, un coadyuvante tecnológico, un eliminador de ácidos, un eliminador de radicales centrados en el carbono, o cualquier combinación de los mismos.
- 35 15. Una composición de mezcla de aditivos que comprende:
- 40 (1) al menos un 95 % en peso de una mezcla de aditivos que comprenda un estearato de glicerol y un antioxidante que comprenda un antioxidante fenólico, un antioxidante fosfito, un antioxidante tioéster, o cualquier combinación de los mismos, en una proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante comprendida entre 6:1 y 1:150; y
- 45 (2) menos de o igual a 3 % en peso de un polímero de etileno, un polímero de propileno, o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente
- en donde la composición comprende:
- 50 al menos el 98 % en peso de la mezcla de aditivos; y
- menor o igual al 1 % en peso del polímero de etileno, el polímero de propileno o una combinación de los mismos; o en donde la proporción en peso de estearato de glicerol:antioxidante está en un intervalo de 1:1,5 a 1:15.

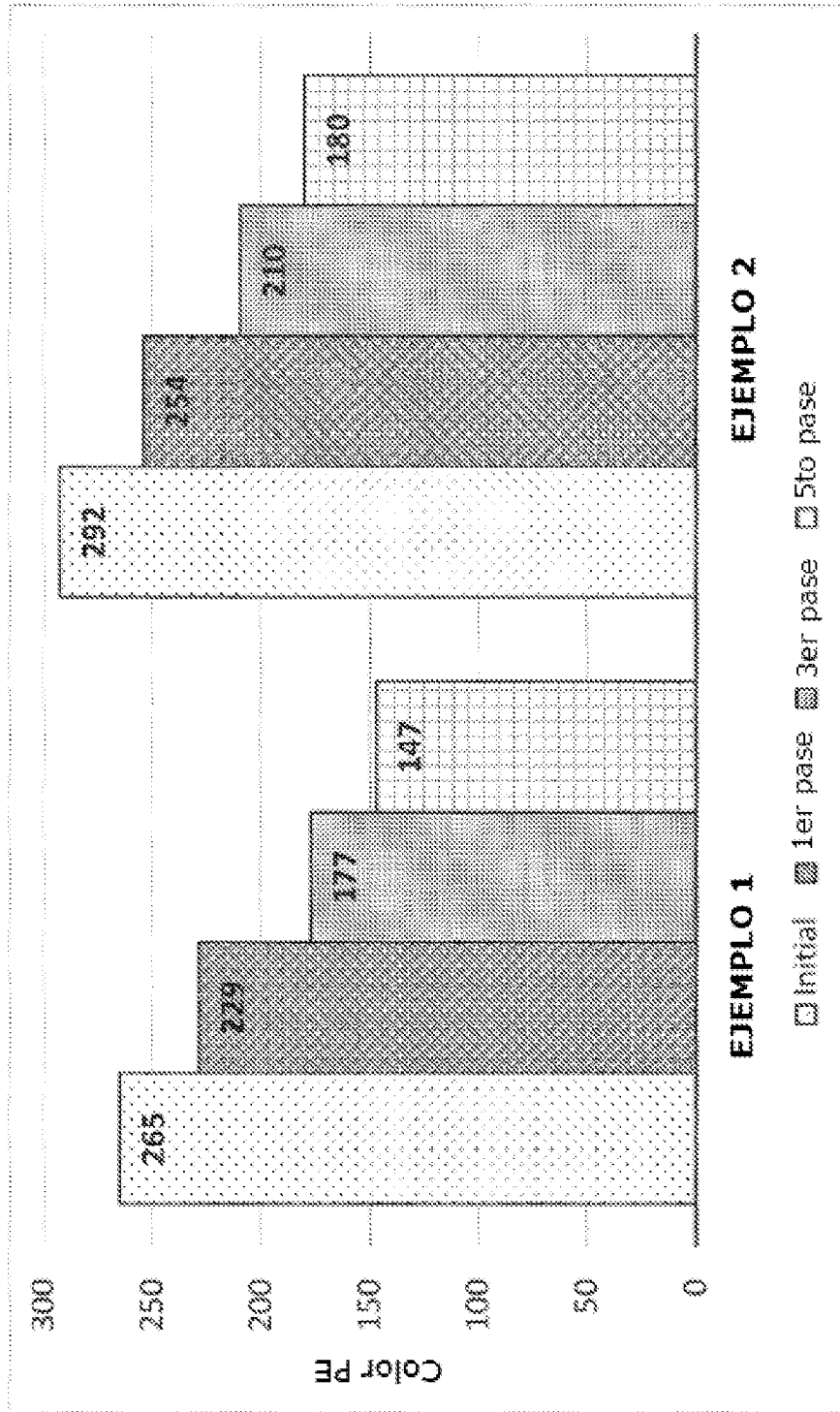


FIG. 1

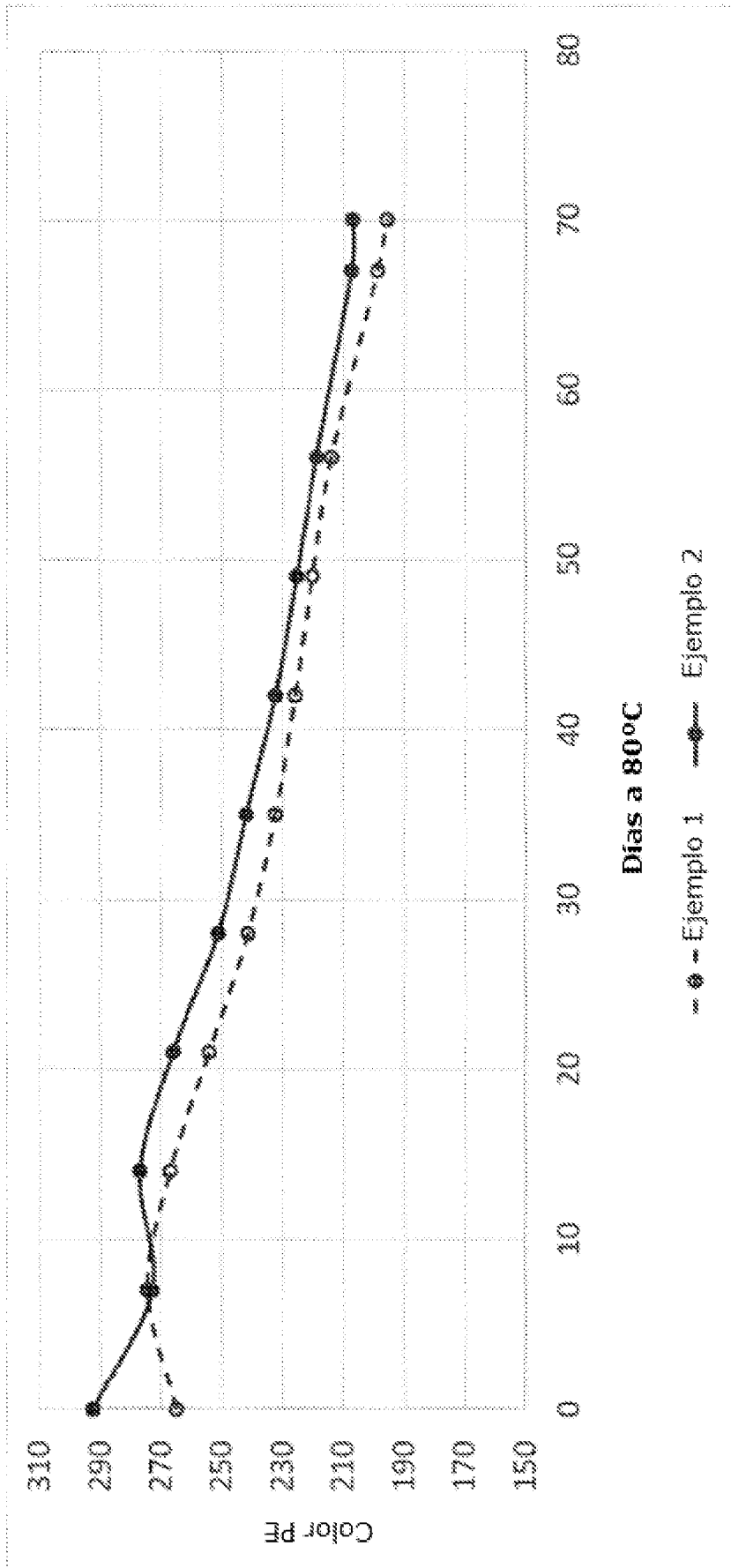


FIG. 2

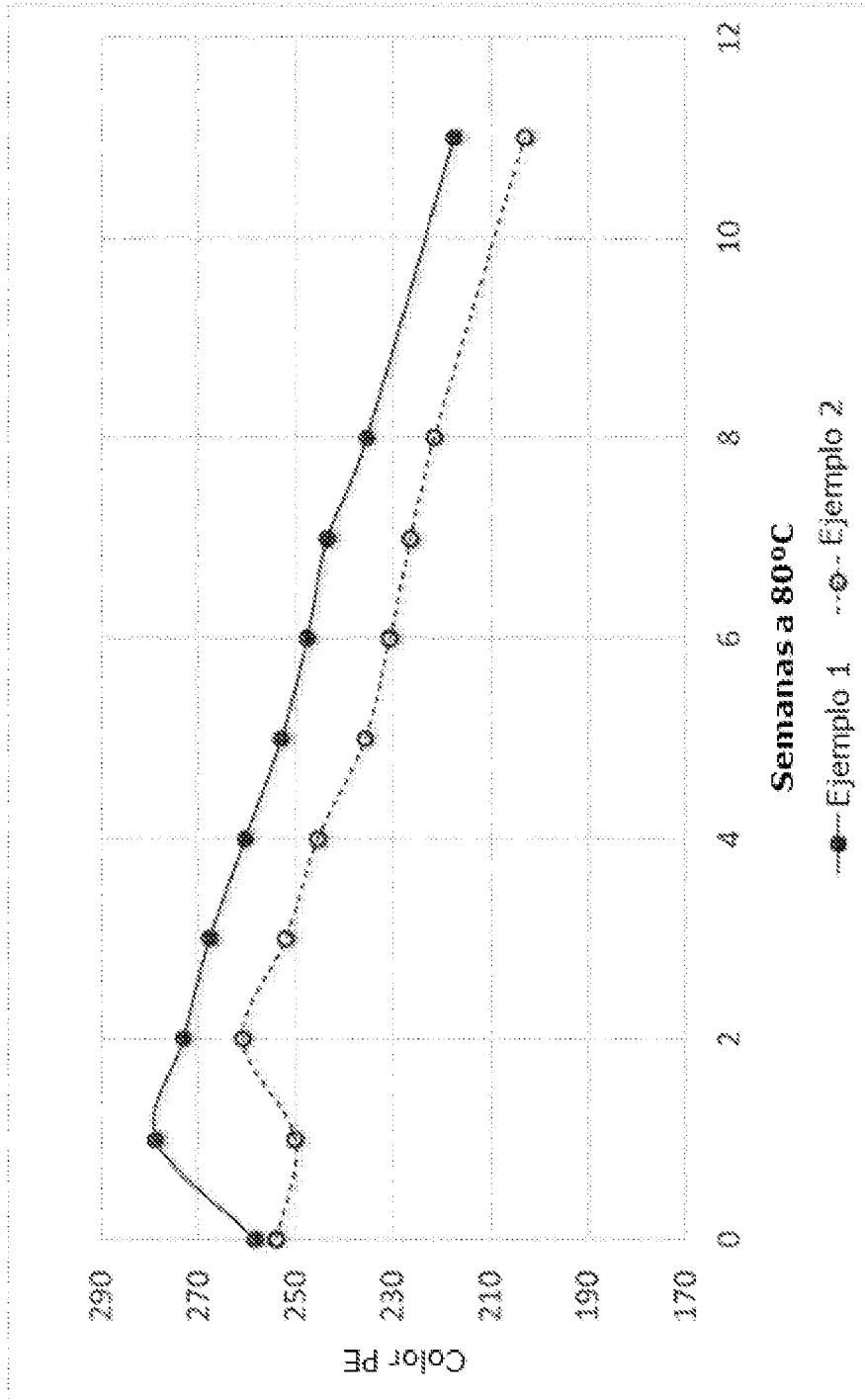


FIG. 3

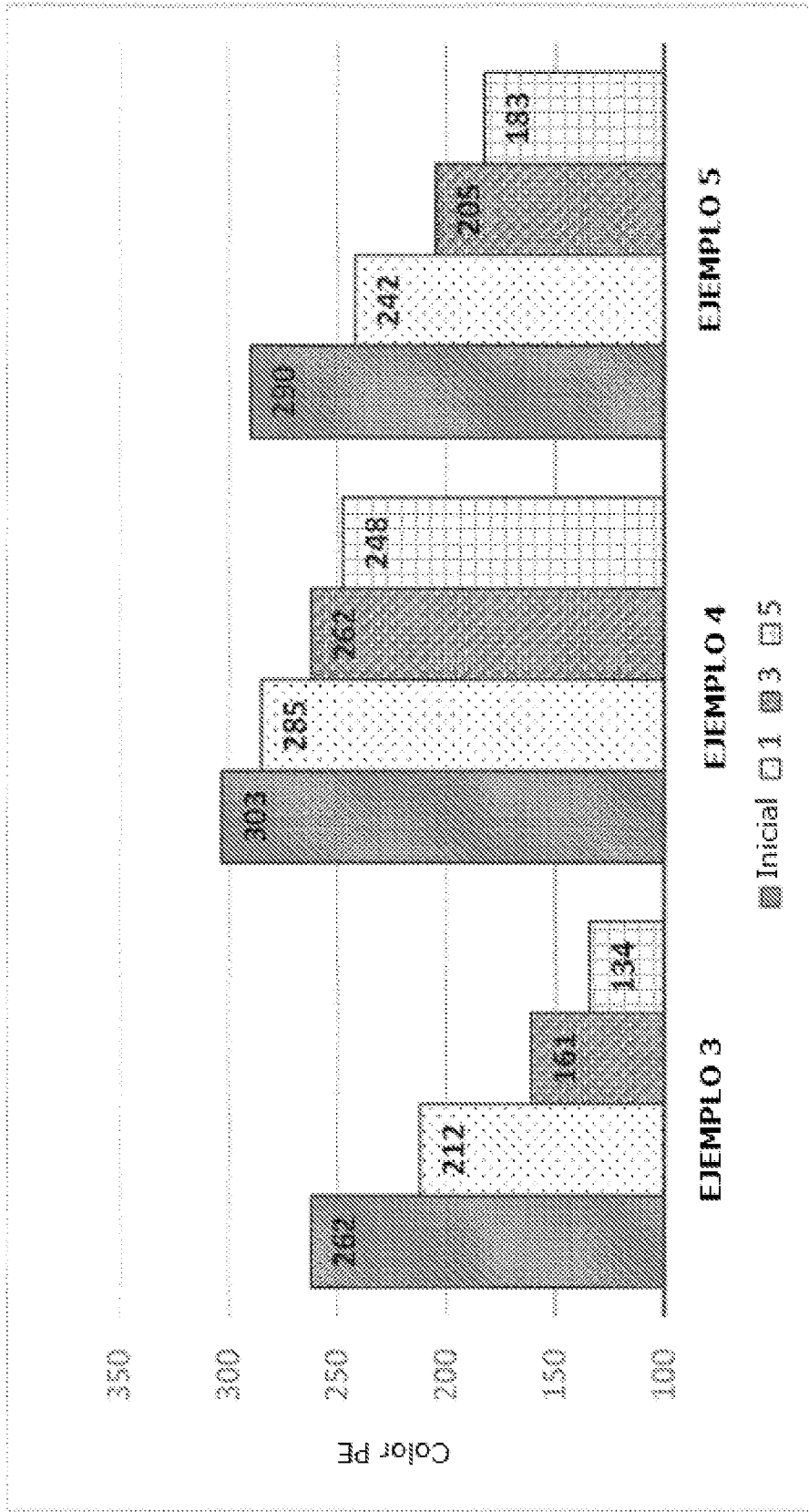


FIG. 4

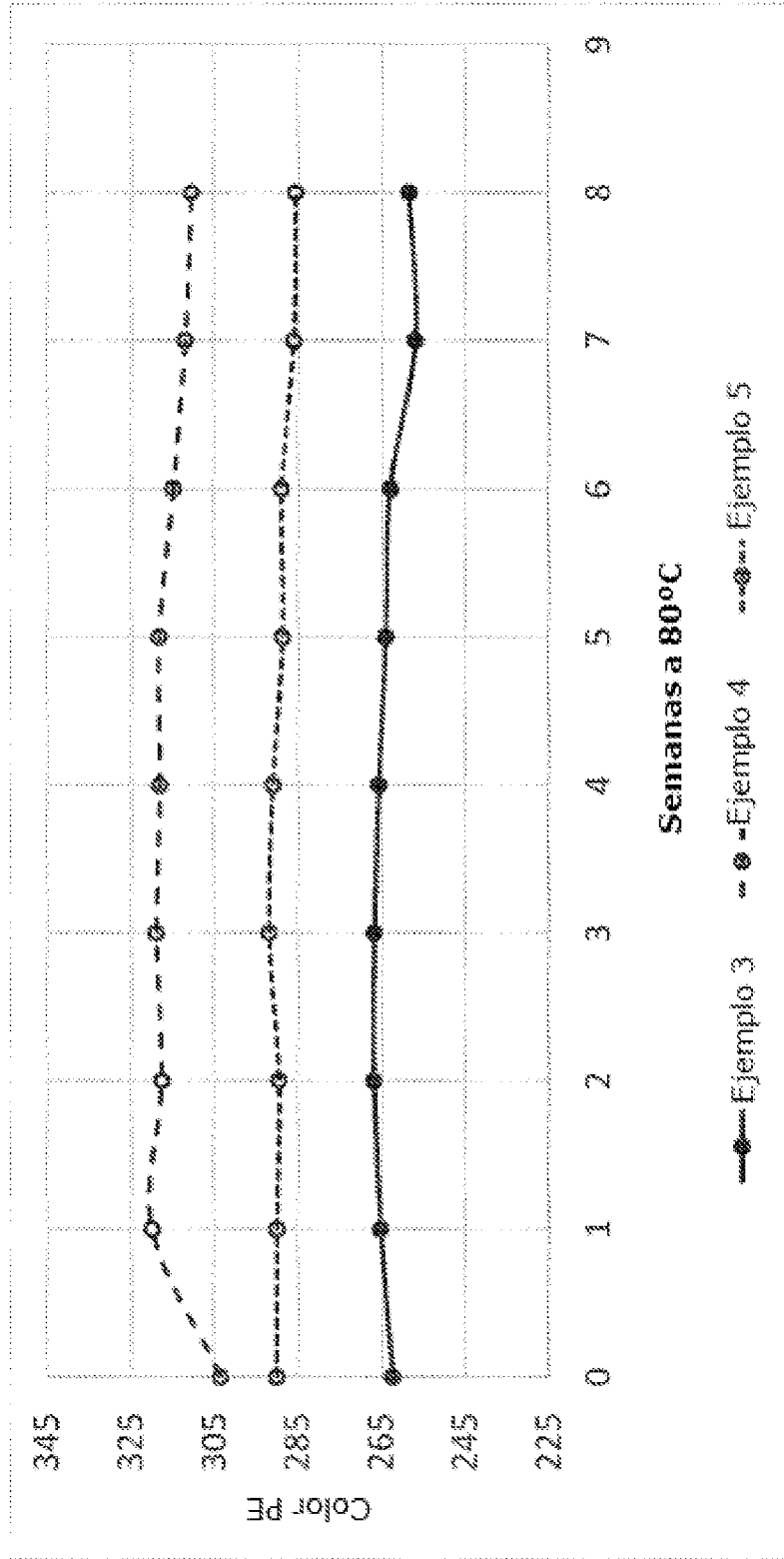


FIG. 5

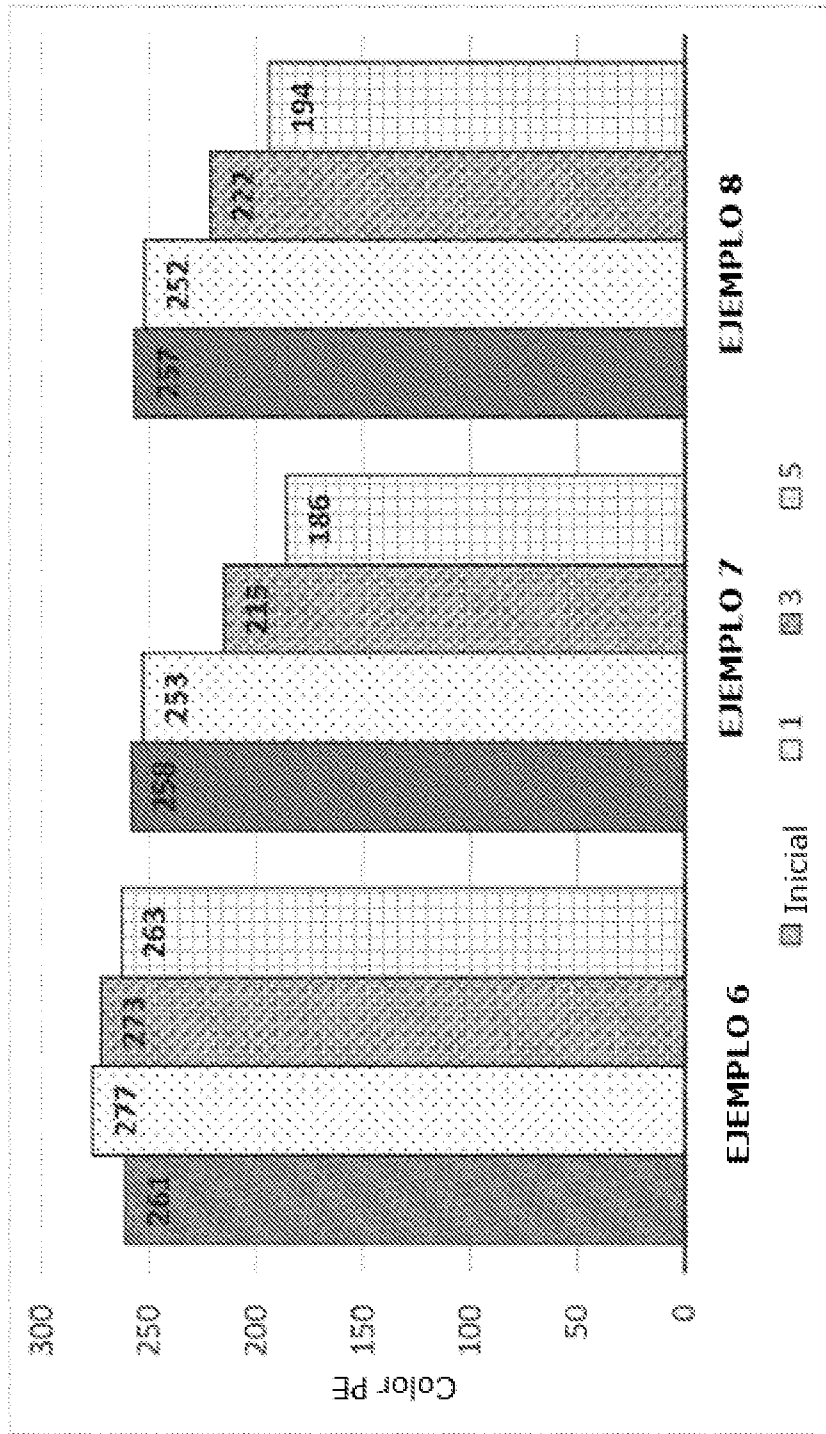


FIG. 6

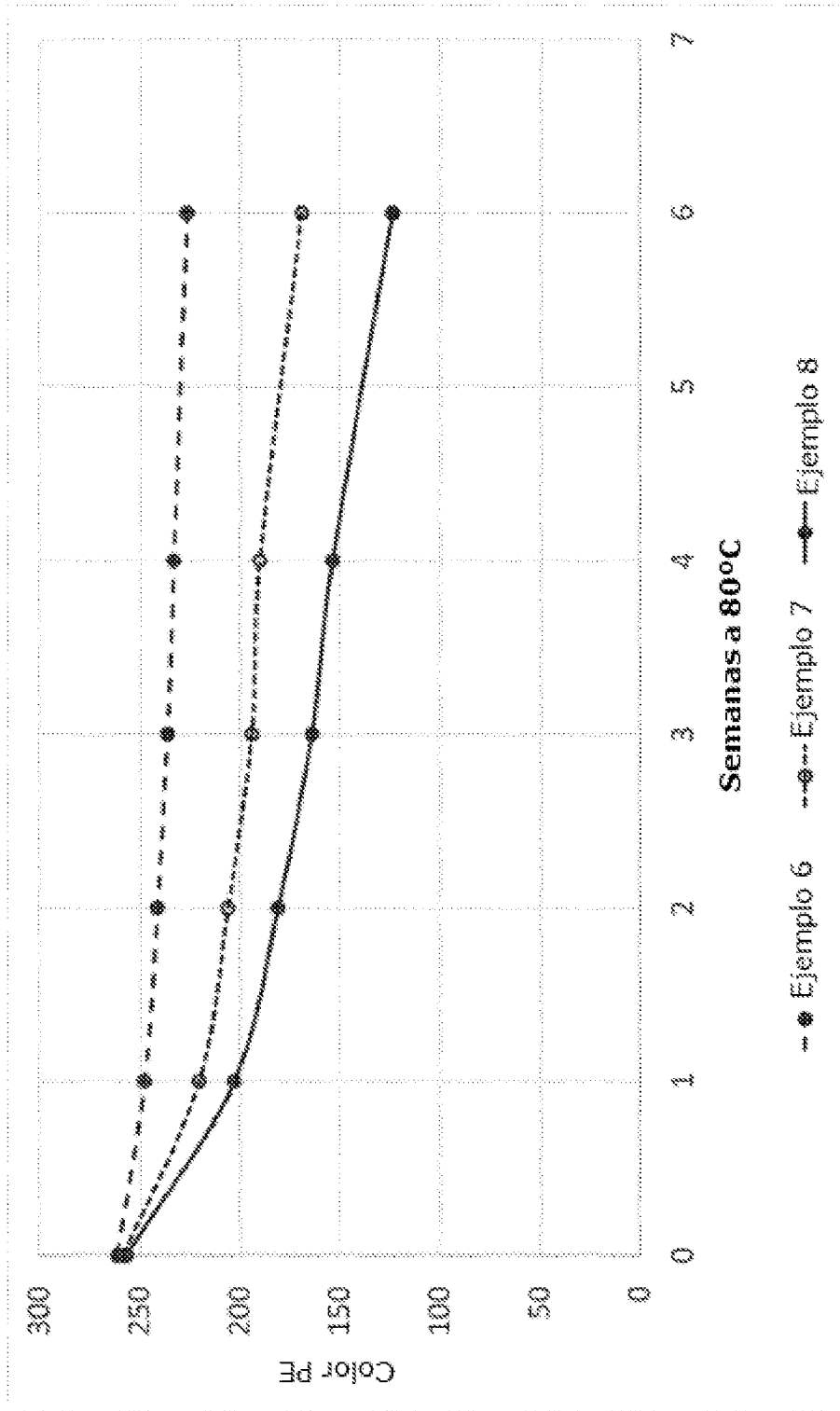


FIG. 7

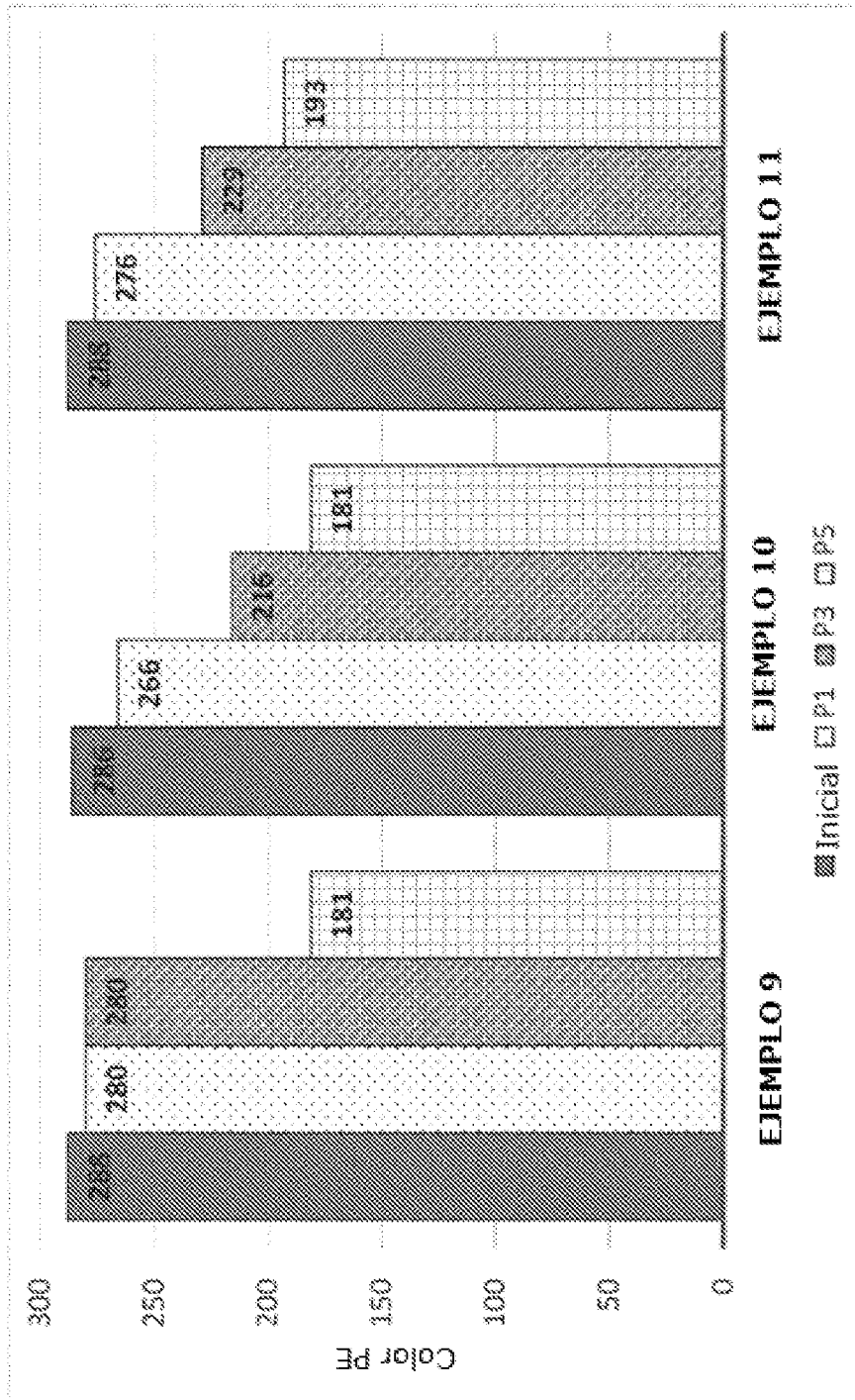


FIG. 8

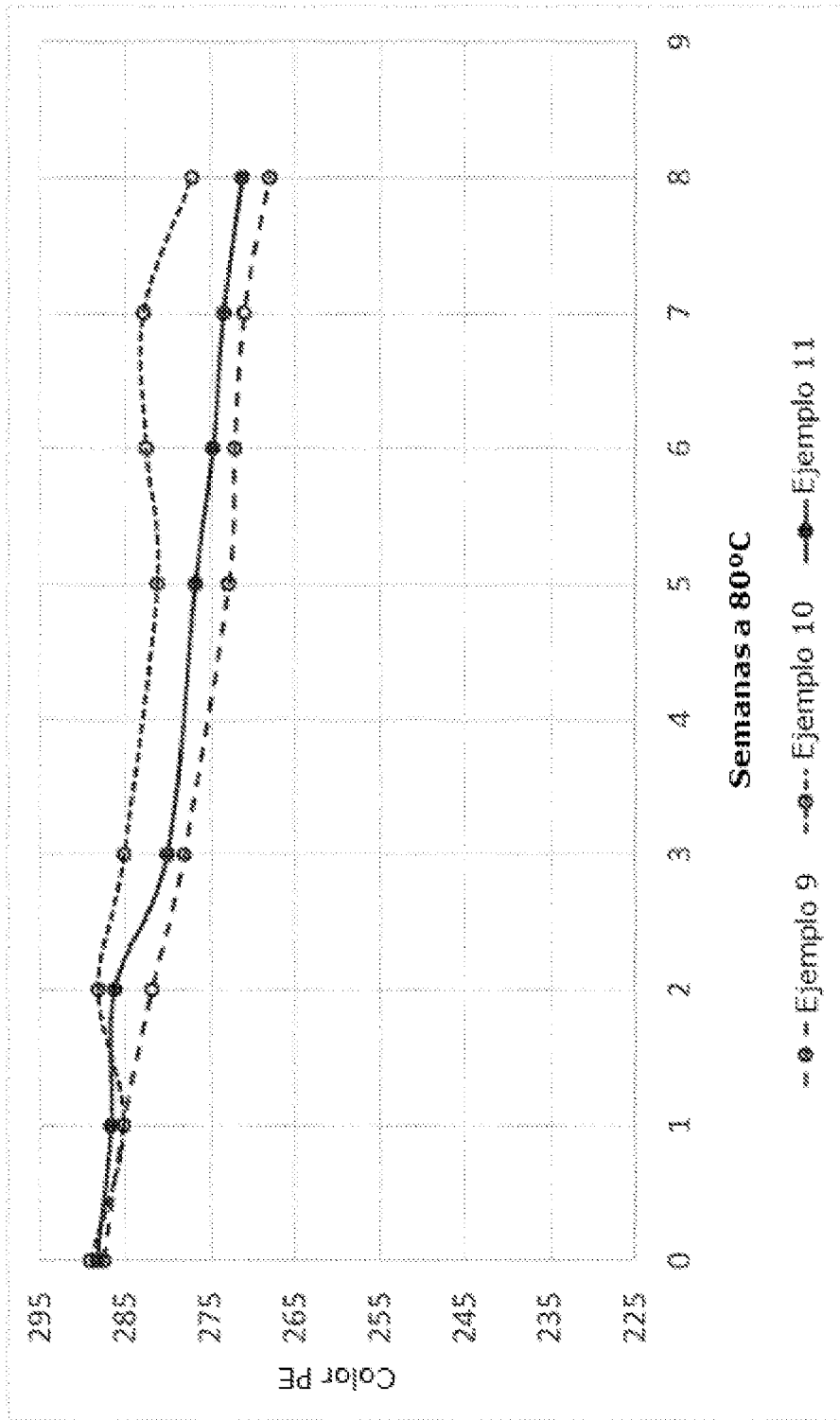


FIG. 9

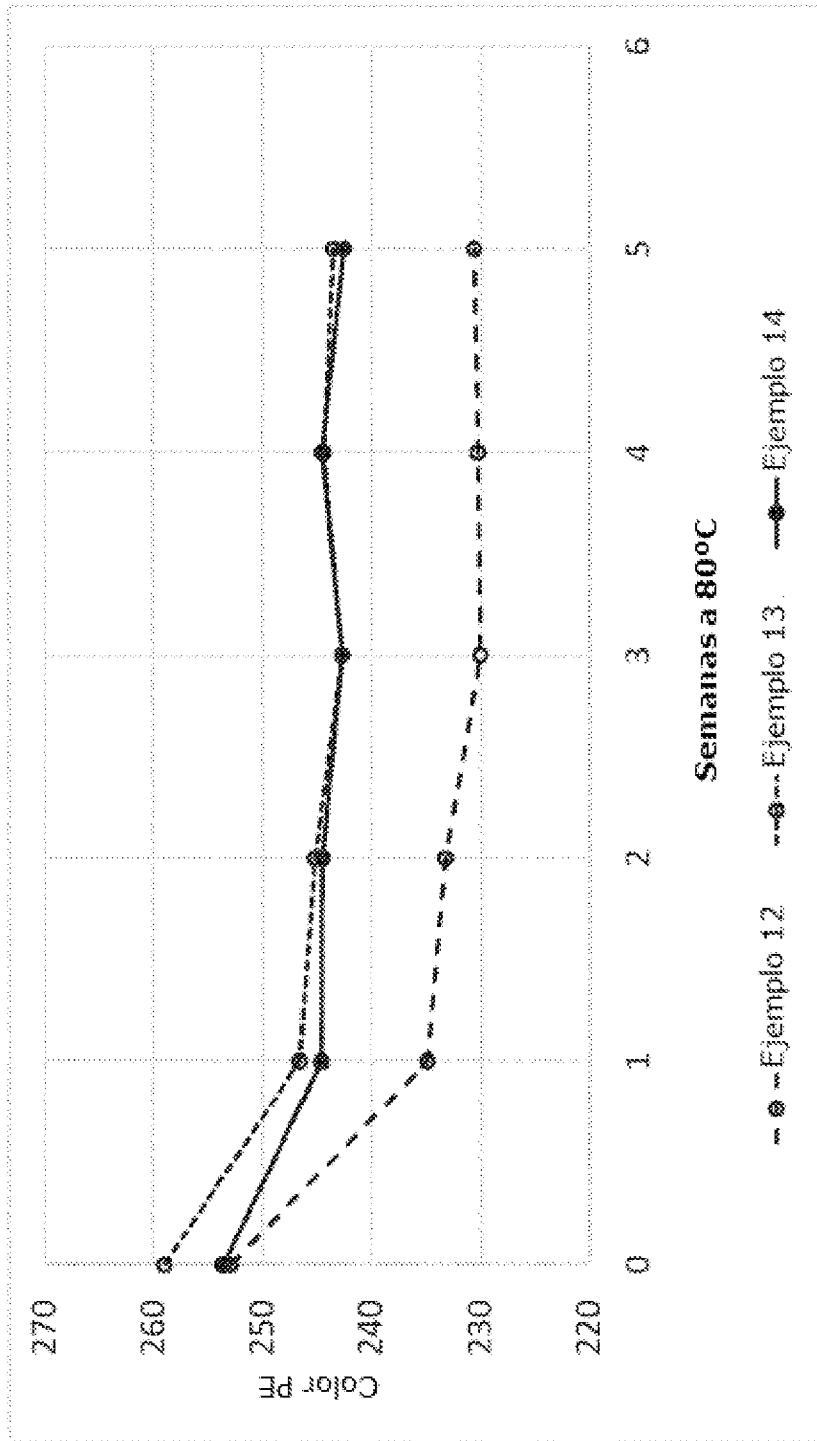


FIG. 10

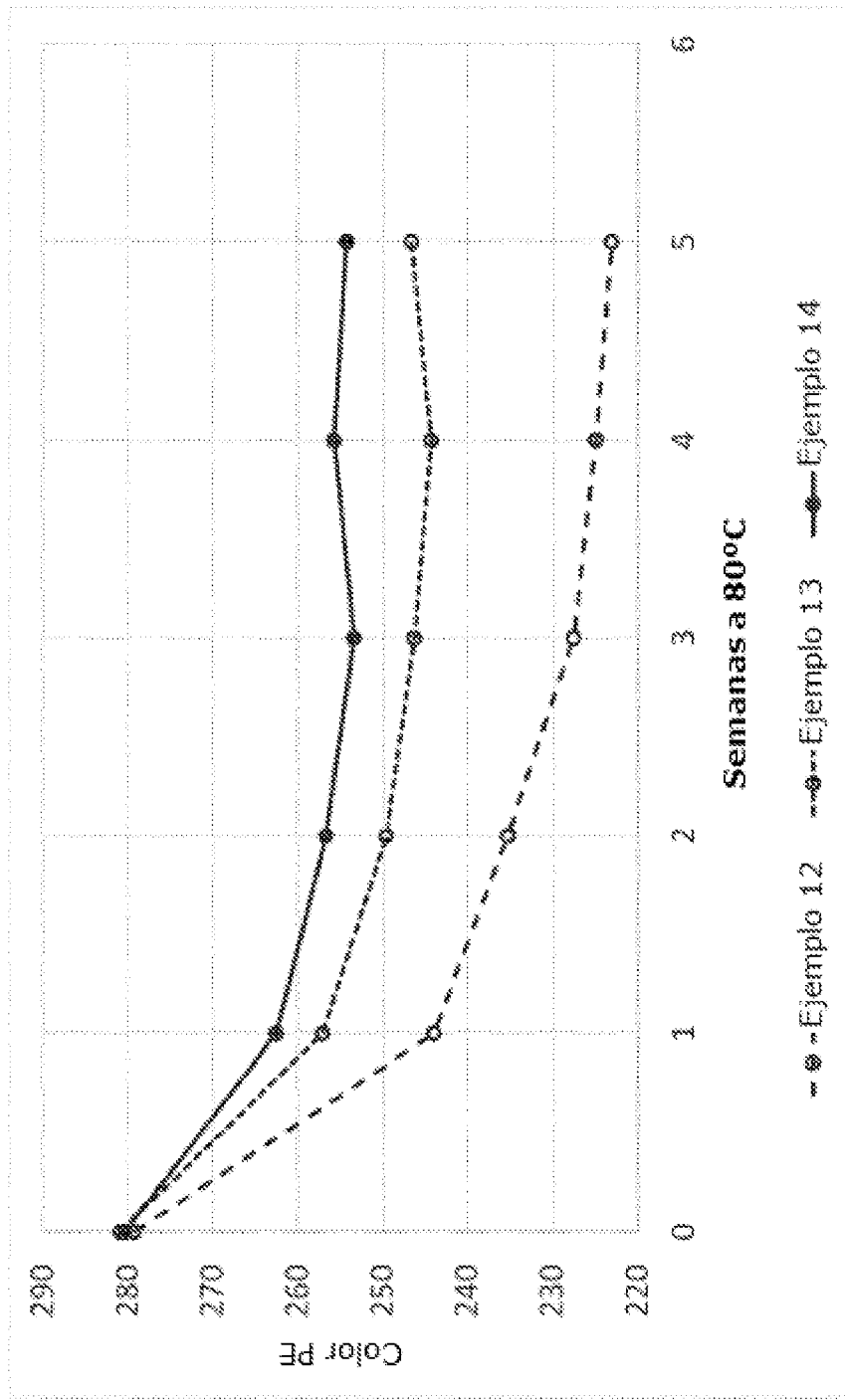


FIG. 11

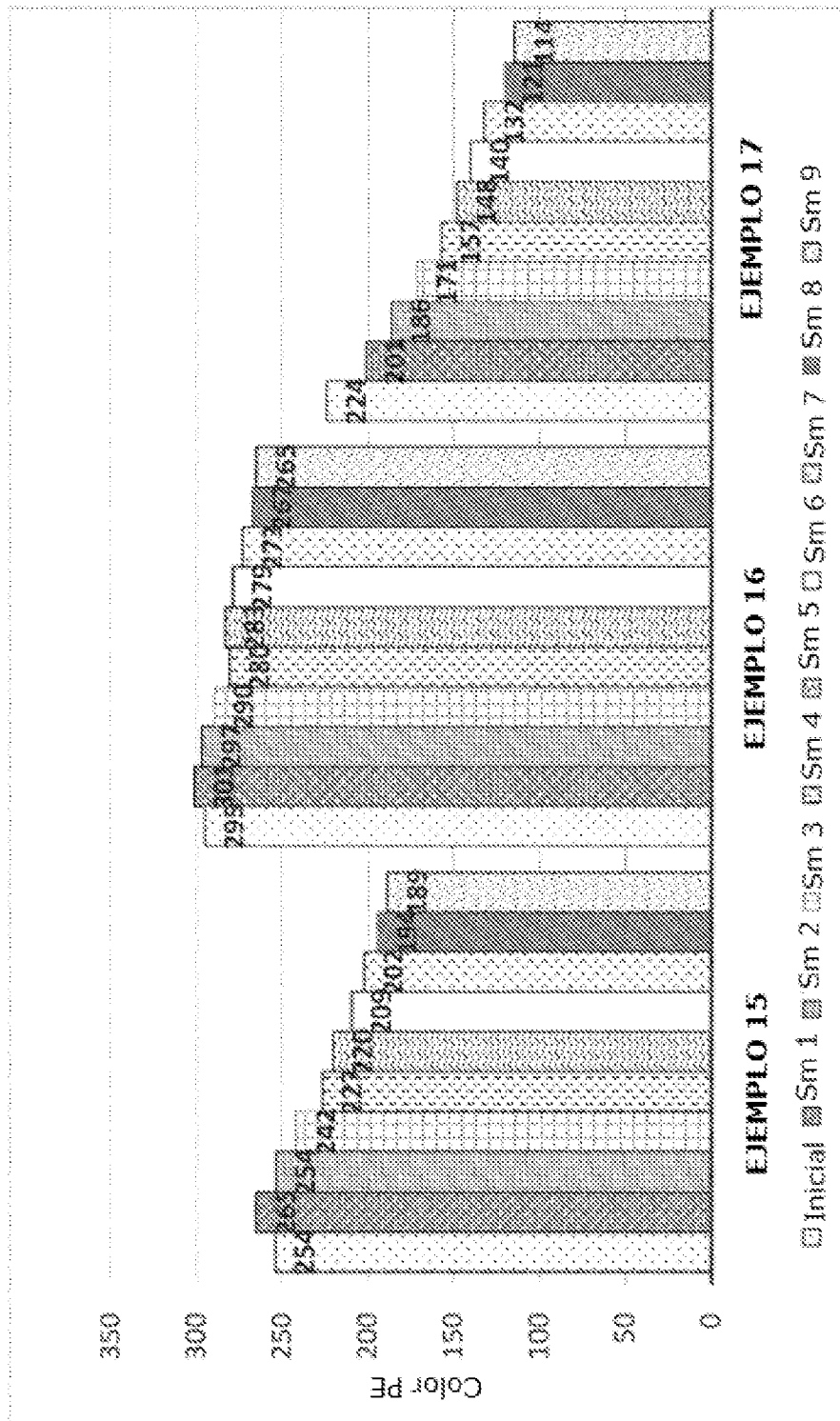


FIG. 12A

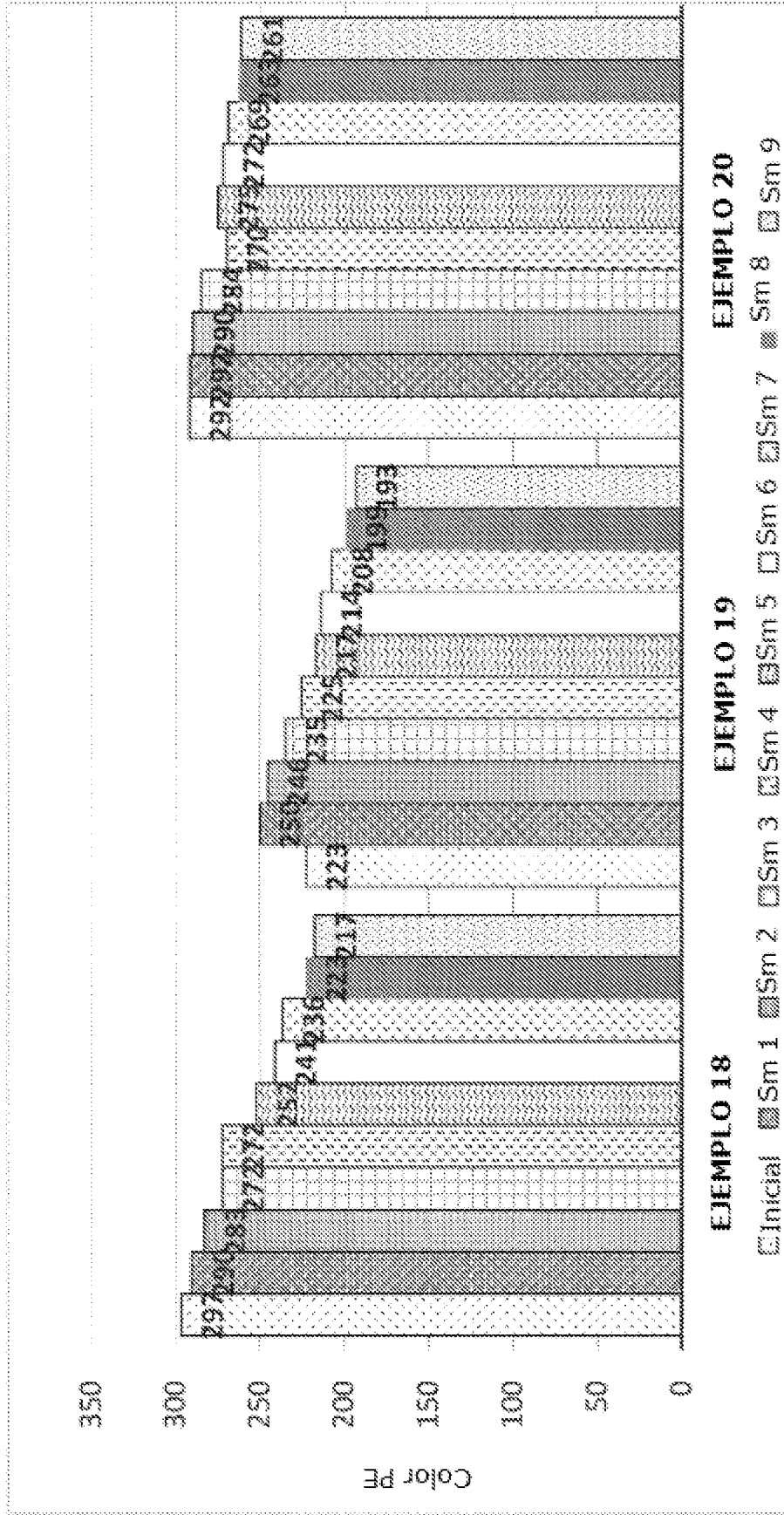


FIG. 12B

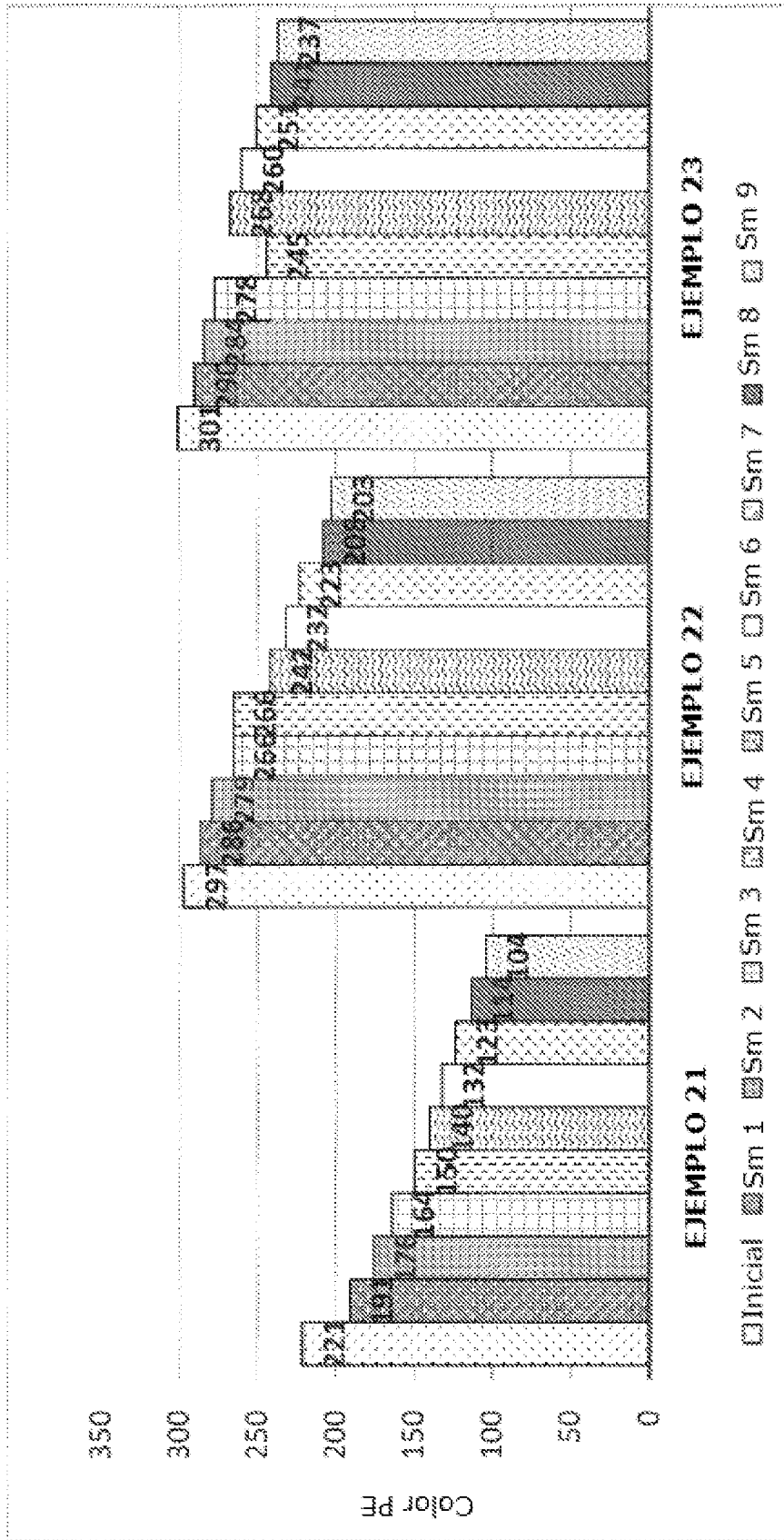


FIG. 12C

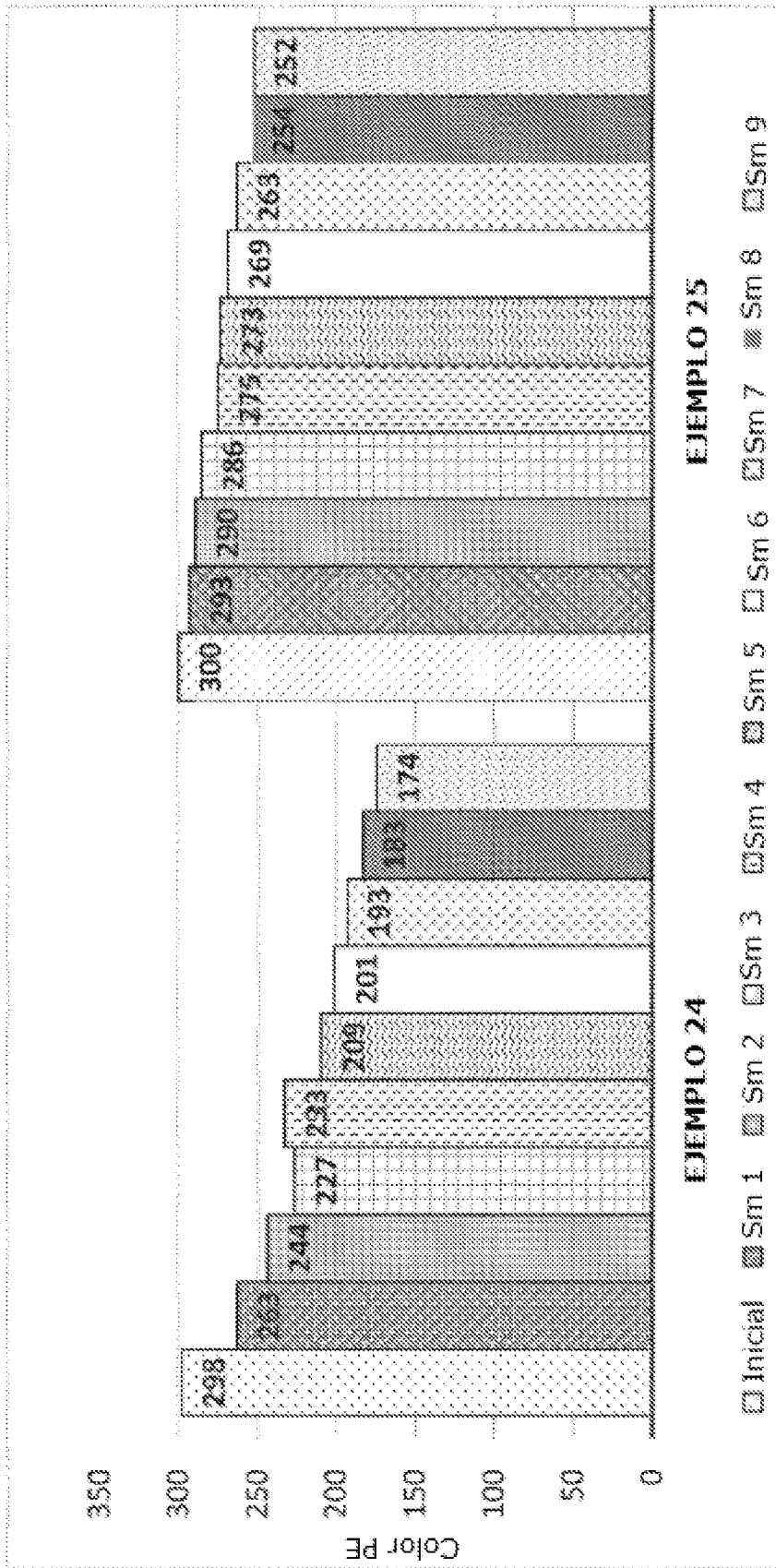


FIG 12D

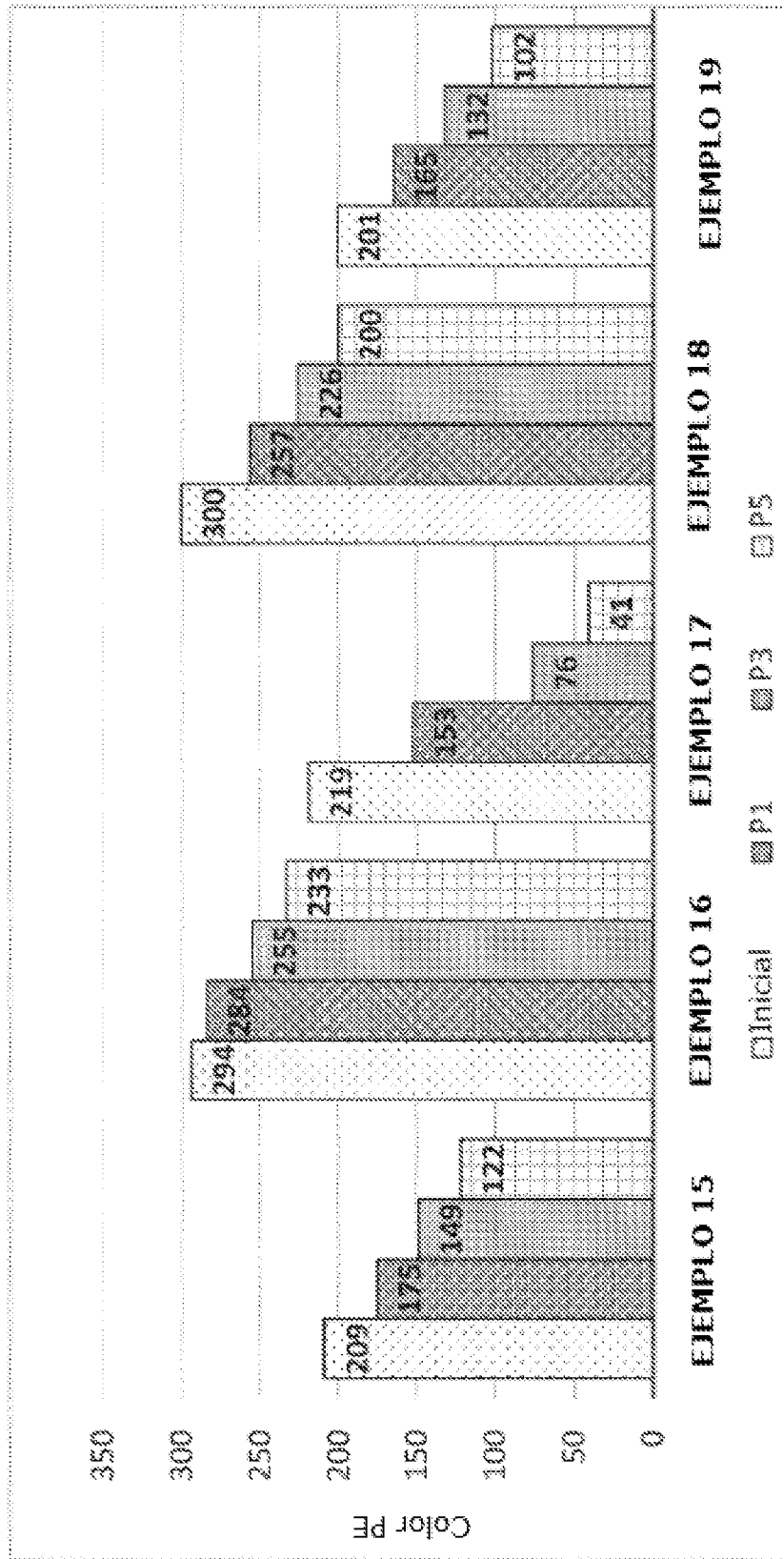


FIG. 13A

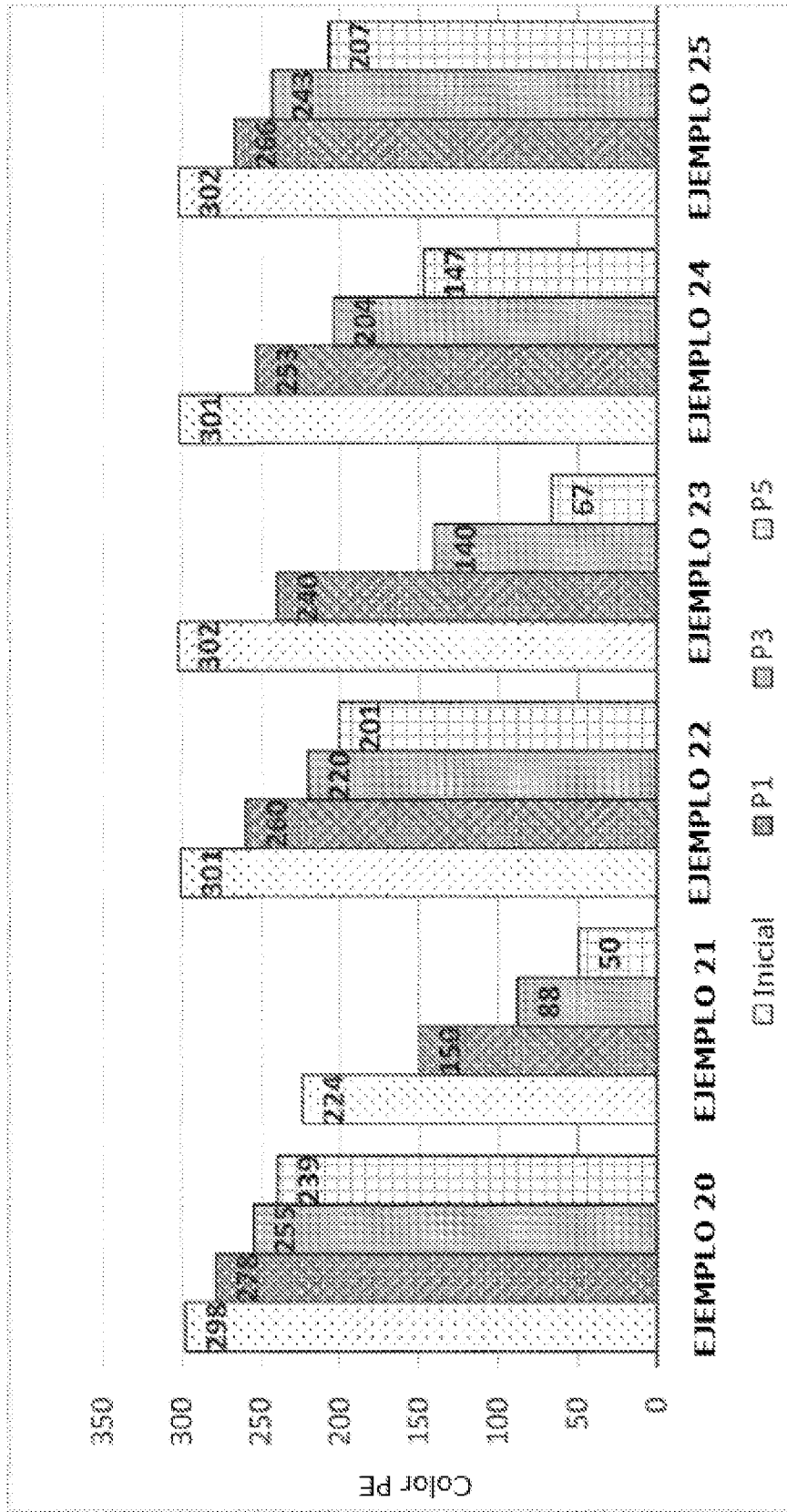


FIG. 13B