



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 337 403**

⑤① Int. Cl.:

C08F 8/50 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨⑥ Número de solicitud europea: **06813466 .7**

⑨⑥ Fecha de presentación : **16.08.2006**

⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **1969018**

⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

⑤④ Título: **Procedimiento en estado sólido para modificar las características en estado fundido de resinas de polietileno y productos.**

③⑩ Prioridad: **12.12.2005 US 299438**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.04.2010

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.04.2010

⑦③ Titular/es: **Equistar Chemicals, L.P.**
1221 McKinney Street
Houston, Texas 77010, US

⑦② Inventor/es: **Scheie, Andrew, J. y**
Mavridis, Harilaos

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 337 403 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).

ES 2 337 403 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento en estado sólido para modificar las características en estado fundido de resinas de polietileno y productos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la modificación de resinas de polietileno para mejorar las características en estado fundido. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la modificación en estado sólido de polvos de copolímero de etileno utilizando agentes iniciadores de radicales libres y a productos mejorados producidos mediante tal modificación.

10 **Antecedentes de la invención**

La modificación de resinas de polietileno en estado fundido usando iniciadores de radicales libres es conocida. Uno de tales procedimientos para la producción de películas de polietileno se describe en la Patente de EE. UU. N° 5.962.598. El procedimiento implica extruir en estado fundido un copolímero lineal a una temperatura de al menos 180°C en presencia de una cantidad de iniciador de radicales libres suficiente para mejorar la estabilidad de las burbujas. Sin embargo, los procedimientos en fase fundida de este tipo son difíciles de controlar y a menudo producen cantidades no deseables de geles.

Los iniciadores de radicales libres, particularmente los peróxidos, también se han utilizado para la oxidación en estado sólido de resinas de polietileno para producir productos emulsionables. Tales procedimientos se describen en las Patentes de EE. UU. N° 3.322.711, 4.459.388, 4.889.897, 5.064.908 y 5.401.811. Aunque estas reacciones utilizan iniciadores de radicales libres con resinas de polietileno en partículas, típicamente se llevan a cabo bajo condiciones tales que se producen polietilenos que tienen altos índices de acidez.

En un procedimiento para la oxidación de polietileno en un reactor de lecho fluidizado (Patente de EE. UU. N° 4.459.388), polvo de polietileno de alta densidad se combina con de 500 a 20000 ppm de compuesto formador de radicales libres en ausencia de oxígeno y se calienta por debajo del punto de reblandecimiento del polietileno de alta densidad para descomponer el iniciador antes de la introducción en un reactor de lecho fluidizado en el que se oxida. El tratamiento de polietilenos utilizando altos niveles de iniciadores de radicales libres de este modo produce especies de bajo peso molecular, lo que limita la utilidad a ciertas aplicaciones, a saber, aplicaciones emulsionables en agua.

La Patente de EE. UU. N° 3.153.025 divulga un procedimiento para oxidar polietilenos de alto peso molecular y copolímeros de etileno/1-buteno de alto peso molecular, que comprende mezclar dichos (co)polímeros en forma sólida en partículas con de 0,01 a 5,0% de un peróxido orgánico capaz de generar radicales libres a una temperatura en el intervalo de 80 a 140°C, y, posteriormente, en presencia de oxígeno libre, calentar dicha mezcla hasta una temperatura por debajo del punto de fusión del (co)polímero. En los ejemplos, la cantidad de peróxido usada es 0,5%. No se da información acerca de un cambio de polidispersidad reológica.

En la solicitud en tramitación junto con la presente N° de Serie 10/930.295, polvo de polietileno multimodal obtenido combinando componentes de alto y bajo peso molecular elaborados en reactores de polimerización multietápicos se modifican en estado sólido utilizando iniciadores de radicales libres a niveles de 1 a 4500 ppm. Las resinas de polietileno multimodales modificadas de acuerdo con este procedimiento tienen hinchamiento reducido en la boquilla y resistencia incrementada en estado fundido.

Sería muy ventajoso que otras resinas de polietileno pudieran modificarse con bajos niveles de peróxido en estado sólido para potenciar una o más de sus características en estado fundido.

50 **Sumario de la invención**

Se proporciona un procedimiento para la modificación en estado sólido de resinas de polietileno para mejorar sus características en estado fundido. El procedimiento comprende poner en contacto un polvo de resina de copolímero de etileno con de 0,5 a 450 ppm de iniciador de radicales libres orgánico a una temperatura por encima de la temperatura de iniciación del iniciador de radicales libres orgánico y por debajo del punto de fusión de la resina de copolímero de etileno para incrementar la ER de la resina modificada al menos 10 por ciento. Los polvos modificados de acuerdo con la invención tienen típicamente tamaños de partícula medios de 5 a 2000 micrómetros y, más preferiblemente, de 75 a 1500 micrómetros.

Resinas de polietileno que se modifican ventajosamente son copolímeros de etileno y un comonomero de α -olefina seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno que tiene una densidad de 0,89 a 0,965 g/cm³. En una realización muy útil, se modifican polvos de resina de polietileno lineal de baja densidad que tienen densidades de 0,915 a 0,935 g/cm³. Se obtienen películas muy útiles que tienen características en estado fundido y propiedades de contracción mejoradas usando resinas lineales de baja densidad modificadas de acuerdo con el procedimiento en estado sólido de la invención.

ES 2 337 403 T3

Los iniciadores de radicales libres empleados para el procedimiento se seleccionan del grupo que consiste en peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y compuestos azoicos: Los peróxidos orgánicos, y especialmente peróxidos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y peroxipivalato de t-amilo, son particularmente ventajosos para el procedimiento. La cantidad de iniciador de radicales libres usada varía de 0,5 a 450 ppm; sin embargo, se prefieren niveles de iniciador de radicales libres de 1 a 350 ppm.

Descripción detallada de la invención

La presente invención es un procedimiento para la modificación de resinas de polietileno (PE) para mejorar sus características en estado fundido. En sus términos más amplios, el procedimiento supone la modificación en estado sólido de polvo de resina de PE, también denominado en la presente memoria la resina base, incorporando un iniciador de radicales libres al polvo de resina seguido por el calentamiento controlado de la mezcla por debajo del punto de fusión de la resina para efectuar cambios en una o más características en estado fundido de la resina. Mejoras en estado fundido observadas pueden incluir resistencia en estado fundido mejorada, elasticidad en estado fundido mejorada y capacidad de procesamiento mejorada. Por otra parte, estas mejoras se alcanzan sin una oxidación significativa de la resina y sin alterar significativamente el peso molecular o la distribución de pesos moleculares de la resina.

Polvos de resina de polietileno utilizados para el procedimiento son los producidos comúnmente mediante procedimientos de polimerización en suspensión o en fase gaseosa que tienen tamaños de partícula medios de aproximadamente 5 a 2000 micrómetros. Más típicamente, el tamaño de partícula medio de los polvos varía de aproximadamente 75 a 1500 micrómetros. En una realización particularmente útil de la invención, el tamaño de partícula medio del polvo de resina de polietileno está en el intervalo de 100 a aproximadamente 1200 micrómetros.

Un iniciador de radicales libres se combina con el polvo de resina de polietileno y se distribuye uniformemente en el mismo y se adsorbe sobre las partículas de polvo. Puede emplearse cualquier medio de mezclado adecuado mediante el cual el iniciador de radicales libres se distribuya a través de todo el volumen de polvo y se adsorba uniformemente sobre las partículas de polvo. Tales métodos pueden incluir agitación, rodilladura, tamboreo, fluidización.

El iniciador de radicales libres puede añadirse directamente al polvo según sale del reactor de polimerización o en cualquier etapa en el procedimiento de manejo/recuperación/almacenamiento. Como resultado, la temperatura a la que el iniciador de radicales libres y el polvo de resina se combinan y se mezclan puede variar a lo largo de un amplio intervalo. El único requisito a este respecto es que la temperatura no sea tan alta que descomponga el iniciador de radicales libres hasta tal punto que sea ineficaz para la modificación antes de que se distribuya uniformemente en el polvo. En tal caso, sería necesario disminuir la temperatura del polvo antes de la adición del iniciador de radicales libres y/o usar un iniciador de radicales libres que tuviera una temperatura de iniciación superior.

El iniciador de radicales libres puede combinarse con un disolvente adecuado para facilitar la distribución dentro del polvo de resina. El uso de un disolvente también permite el uso de iniciadores de radicales libres sólidos. Si se usa un disolvente, preferiblemente será un hidrocarburo orgánico que tenga un punto de ebullición suficientemente bajo de modo que se volatilice durante la mezclado y/o el calentamiento subsiguiente.

Iniciadores de radicales libres empleados para el procedimiento incluyen peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y compuestos azoicos que se descomponen a temperaturas por debajo del punto de fusión de la resina de polietileno. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peroxineodecanoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peroxipivalato de t-amilo, 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno y similares. Hidroperóxidos representativos incluyen hidroperóxido de di-t-butilo, hidroperóxido de t-butilo y similares. Compuestos azoicos adecuados incluyen 2,2'-azodiisobutironitrilo, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxilvaleronitrilo, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamida).

Los peróxidos orgánicos son los más ventajosamente usados y el peróxido de dicumilo, el 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y el peroxipivalato de t-amilo son peróxidos orgánicos especialmente útiles para el procedimiento de modificación de la invención.

Polvos de resina de polietileno modificados ventajosamente de acuerdo con el procedimiento de modificación en estado sólido de la invención son copolímeros de etileno- α -olefina. Los copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno son particularmente ventajosos. Los copolímeros se producen mediante procedimientos de polimerización conocidos y contendrán típicamente de 0,1 a 7,5 por ciento en peso (% e. p.) de comonomero o mezcla de comonomeros y tendrán densidades que variarán de aproximadamente 0,89 a 0,965 g/cm³. Copolímeros dentro de este intervalo de densidades abarcan resinas de polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). Resinas de los tipos anteriores pueden obtenerse utilizando tecnología Ziegler, Phillips o de metallocenos en procedimientos, lo más preferiblemente procedimientos en suspensión o en fase gaseosa, capaces de producir polvos de resina que tienen tamaños de partícula dentro de los intervalos prescritos. Copolímeros que tienen densidades en el intervalo de 0,910 a 0,955 g/cm³ y, más preferiblemente, de 0,915 a 0,945 g/cm³ son particularmente idóneos para la modificación en estado sólido mediante el procedimiento de la invención. Las densidades mencionadas en la presente memoria se determinaron de acuerdo con ASTM D 1505.

ES 2 337 403 T3

La modificación se produce manteniendo el polvo de resina que tiene el radical libre adsorbido en el mismo a una temperatura por debajo del punto de fusión de la resina y durante un período de tiempo suficiente para efectuar el cambio deseado en las características en estado fundido. La temperatura y el tiempo variarán dependiendo de la resina que se modifique, la cantidad y el tipo de iniciador de radicales libres usado, el tamaño de partícula del polvo y otros factores. Sin embargo, en general, se emplean temperaturas dentro del intervalo de 40°C a 115°C. Más preferiblemente, la temperatura se mantiene dentro del intervalo de 50°C a 110°C y, lo más preferiblemente, de 75°C a 105°C.

Para la mayoría de las operaciones, y particularmente las operaciones a gran escala, el tiempo de modificación es varias veces la semivida del iniciador. Esto proporciona una modificación máxima y también minimiza la posibilidad de un residuo de iniciador no deseable en la resina modificada. Aunque niveles bajos de iniciador no descompuesto no son perjudiciales, la presencia de cantidades significativas de iniciador sin reaccionar en el polvo de resina modificado puede dar como resultado la formación de geles y otros efectos no deseables durante el procesamiento/la fabricación subsiguientes de la resina modificada.

Aunque la cantidad de iniciador de radicales libres usada puede variar, altos niveles de iniciador son perjudiciales y no producen la modificación deseada, es decir, una mejora en las características en estado fundido. Por esta razón, la cantidad de iniciador de radicales libres combinado con el polvo varía de 0,5 a 450 ppm. El iniciador de radicales libres se utiliza más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 1 a 350 ppm y, en una realización particularmente útil, se emplean de aproximadamente 2 ppm a 200 ppm de iniciador de radicales libres. Los últimos intervalos son particularmente útiles cuando se emplean iniciadores de peróxido orgánico. No todo el iniciador necesita descomponerse para efectuar la modificación de la resina; sin embargo, según se apunta anteriormente, se considera generalmente que no son deseables grandes excesos de iniciador no descompuesto.

Según se apunta previamente, el iniciador de radicales libres puede añadirse directamente al polvo del reactor, es decir, la resina que sale del reactor o los reactores de polimerización, o a polvo que se ha almacenado durante un período de tiempo. En el primer caso, el polvo puede estar suficientemente caliente, es decir, a o por encima de la temperatura de iniciación del iniciador orgánico, para efectuar la modificación de la resina sin calentamiento adicional. Por ejemplo, en procedimientos de polimerización en suspensión, es decir, en forma de partículas, en los que la suspensión de polietileno procedente del reactor se envía a un tambor de vaporización instantánea en los que el disolvente y los monómeros sin reaccionar se retiran y el polvo se seca en uno o más secadores, el iniciador de radicales libres puede mezclarse con el polvo de polietileno en el tambor de vaporización instantánea y la modificación puede producirse en los secadores. En otras operaciones de fabricación, el iniciador puede combinarse con polvo de polietileno caliente antes de transferirse a un silo de almacenamiento en el que la mezcla puede mantenerse durante un período suficiente para que se produzca la modificación.

Si la resina está a temperatura ambiente o suficientemente por debajo de la temperatura de iniciación de radicales libres, como ocurriría si la resina estuviera almacenada durante un período prolongado antes de la modificación, puede requerirse calentamiento adicional. En este caso, y preferiblemente después de la incorporación/la distribución uniforme del iniciador orgánico en el polvo de resina, la temperatura de la mezcla se eleva por encima de la temperatura de iniciación del iniciador de radicales libres pero por debajo del punto de fusión de la resina de polietileno para efectuar la modificación. Según se emplea en la presente memoria, temperatura de iniciación se refiere a la temperatura a la que el iniciador empezará a descomponerse y generar radicales libres.

La modificación de polvos de resina de PE de los tipos anteriores en estado sólido usando bajos niveles de iniciadores de radicales libres, particularmente peróxidos orgánicos, produce una mejora significativa en las características de la resina en estado fundido sin alterar sustancialmente el peso molecular o la distribución de pesos moleculares (DPM) del polvo o producir geles no deseables.

Las características en estado fundido potenciadas de las resinas modificadas en estado sólido se demuestran comparando diversos datos reológicos dinámicos generados para resina base de PE no modificada y resina modificada de acuerdo con la invención. Estos datos se generan usando cualquier reómetro capaz de medir propiedades mecánicas dinámicas de masas fundidas de polímero a lo largo de un intervalo de frecuencias, tal como Rheometric Mechanical Spectrometer Modelo 605 o 705 o Rheometrics Dynamic Analyzer RDA2 o ARES Analyzer.

Más específicamente, las resinas de PE modificadas de acuerdo con la invención exhiben inesperadamente una polidispersidad reológica significativamente mejorada. La polidispersidad reológica, que se obtiene a partir de medidas reológicas realizadas sobre resinas fundidas y está influenciada por el tipo y la cantidad de ramificación, la extensión de la cadena y otras interacciones inter- e intra-moleculares, se usa comúnmente para mostrar cambios en las elasticidad en estado fundido y la "ER" es una de las medidas reconocidas en la técnica de la polidispersidad reológica. La ER se determina a partir de gráficas de módulo de almacenamiento (G') frente a módulo de pérdida (G'') y es una medida de la polidispersidad del extremo de alto peso molecular. La ER se determina convenientemente según se analiza en R. Shroff y H. Mavridis, "New Measures of Polydispersity from Rheological Data on Polymer Melts", J. Applied Polymer Science 57 (1995) 1605. Véanse además las Patentes de EE. UU. Nº 6.171.993 y 5.534.472.

Las resinas de PE modificadas de acuerdo con el presente procedimiento poniendo en contacto los polvos de resina con bajos niveles de iniciadores de radicales libres en estado sólido exhiben un incremento en la ER de al menos 10 por ciento y, en algunos casos, hasta varios cientos por ciento. Preferiblemente, cuando se modifican de acuerdo con la invención, la ER de las resinas de PE se incrementa en 20% o más. Por otra parte, este incremento en la ER se

ES 2 337 403 T3

consigue sin la formación de geles y mientras se mantiene un peso molecular medio ponderado (M_w) adecuado para el procesamiento en estado fundido, p. ej., mayor de 30.000. Se ha observado que, en la mayoría de los casos, la modificación puede conseguirse sin alterar significativamente el peso molecular medio ponderado. Aunque es posible alcanzar alguna mejora en la polidispersidad reológica (ER) usando bajos niveles de iniciadores de radicales libres en procedimientos de modificación con extrusión, el grado de mejora es significativamente menor y, en muchos casos, el incremento en la ER está acompañado por la formación de geles y/o un cambio significativo en el peso molecular o la distribución de pesos moleculares.

Además de la capacidad para incrementar la elasticidad en estado fundido (ER) de las resinas de PE, en la mayoría de los casos también se logra un incremento correspondiente en la viscosidad compleja (η^*) a bajas frecuencias, es decir, con baja cizalladura. Estas viscosidades complejas, medidas típicamente a frecuencias de 0,1 radianes/segundo (rad/s), se denominan en la presente memoria viscosidades con baja cizalladura. También puede obtenerse capacidad de procesamiento mejorada de las resinas de polietileno modificadas, según se evidencia por las viscosidades complejas a altas frecuencias, es decir, con alta cizalladura. Las últimas viscosidades complejas, medidas típicamente a frecuencias de 100 rad/s, se denominan en la presente memoria viscosidades con alta cizalladura.

Adicionalmente, las modificaciones descritas anteriormente se alcanzan sin una oxidación significativa de la resina de PE, es decir, el índice de acidez de la resina está esencialmente inalterado.

Las resinas de polietileno modificadas de acuerdo con el procedimiento en estado sólido descrito anteriormente se utilizan ventajosamente en cualquier aplicación en la que pueda usarse la resina base, es decir, no modificada. Sin embargo, son particularmente ventajosas en aquellas aplicaciones en las que son deseables propiedades en estado fundido superiores, tal como para operaciones de revestimiento por extrusión, termoconformación, moldeo por soplado y espumación. Son muy útiles para la producción de películas, láminas, tubos y perfiles. Las resinas de polietileno modificadas de la invención son particularmente útiles para aplicaciones a películas sopladas en las que la facilidad de extrusión y la estabilidad de las burbujas son asuntos principales.

En una realización particularmente útil, se modifica LLDPE para proporcionar resinas que tienen propiedades en estado fundido mejoradas capaces de ser fabricadas como películas que tienen características de contracción muy deseables. Los LLDPEs, lo más notablemente los copolímeros de etileno con 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno que tienen densidades de 0,915 a 0,935 g/cm³ e índices del fundido (MIs) de 0,1 a 2,5 g/10 min, se usan comúnmente para la producción de películas sopladas. Aunque estas películas exhiben buenas tenacidad, resistencia a la tracción y al agrietamiento por estrés ambiental, algunas desventajas bien conocidas incluyen baja resistencia en estado fundido, susceptibilidad de fractura en estado fundido y baja contracción. Las películas obtenidas usando las resinas de LLDPE modificadas en fase sólida producidas de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen características de contracción significativamente mejoradas, en muchos casos comparables a las obtenidas con películas de LDPE, sin afectar significativamente a otras propiedades deseables de la película. Los índices del fundido mencionados en la presente memoria se determinaron de acuerdo con ASTM D 1238-01, condición 190/2.16.

Los siguientes experimentos a escala de laboratorio ilustran la invención; sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán numerosas variaciones dentro del alcance de las reivindicaciones.

Medidas y Cálculos Reológicos

Se realizaron medidas reológicas de acuerdo con ASTM 4440-95a, que mide datos de reología dinámicos en el modo de barrido de frecuencias. Se usó un reómetro Rheometrics ARES. A no ser que se indique otra cosa, el reómetro se hizo funcionar a 190°C en el modo de placas paralelas (diámetro de las placas 50 mm) en un ambiente de nitrógeno para minimizar la oxidación/degradación de la muestra con un espacio en la geometría de las placas paralelas de 1,2-1,4 mm y una amplitud de deformación de 10%. Las frecuencias variaban de 0,0251 a 398,1 rad/s.

Como será identificado por los expertos en la técnica, los datos específicos de viscosidad compleja mencionados en la presente invención se proporcionan solamente para demostrar las mejoras observadas con las resinas modificadas de la invención con relación a la resina base no modificada y no pretenden ser limitativos ya que se generan bajo un grupo específico de condiciones. Los datos reológicos generados usando diferentes condiciones, p. ej., temperatura, porcentaje de deformación, configuración de las placas, etc., podrían dar como resultado valores de viscosidad compleja que son superiores o inferiores que los presentados. Los valores de η^* presentados en la presente memoria son en poises (1 poise = 0,1 Pa-s).

La ER se determinó mediante el método de Shroff, *et ál.*, anteriormente (véase además la Patente de EE. UU. N° 5.534.472 en la Columna 10, líneas 20-30). Se midieron el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Se usaron los nueve puntos de frecuencia más baja (cinco puntos por decena de frecuencias) y una ecuación lineal se ajustó mediante regresión de mínimos cuadrados hasta $\log G'$ frente a $\log G''$. La ER se calculó a continuación a partir de:

$$ER = (1,781 \times 10^{-2}) \times G'$$

con un valor de $G'' = 500 \text{ Pa}$ (5.000 din/cm²)

ES 2 337 403 T3

Como identificarán los expertos en la técnica, cuando el menor valor de G'' sea mayor de 500 Pa (5.000 din/cm²), la determinación de ER implica extrapolación. Los valores de ER calculados dependerán del grado de alinealidad en la gráfica de $\log G'$ frente a $\log G''$. La temperatura, el diámetro de las placas y el intervalo de frecuencias se seleccionan de modo que, dentro de la resolución del reómetro, el valor más bajo de G'' esté cerca de o sea menor de 500 Pa (5.000 din/cm²).

Determinación de Pesos Moleculares

El peso molecular medio ponderado (M_w), el peso molecular medio numérico (M_n) y la distribución de pesos moleculares (DPM) de los polímeros se obtuvieron mediante cromatografía de penetración en gel (GPC) usando un instrumento de alta temperatura Waters GPC2000CV equipado con una columna de GPC de lecho mixto (Polymer Labs mezclado con B-LS). Las muestras se prepararon disolviendo 6 mg de la resina de PE en 2,75 ml de 1,2,4-triclorobenceno. La fase móvil se usó a un caudal nominal de 1,0 ml/min y una temperatura de 145°C.

Los pesos moleculares se calcularon usando una curva de calibración de poliestireno estrecha usando constantes de Mark-Houwink apropiadas y el software Waters Empower. Las constantes de Mark-Houwink, K y alfa, eran 0,000374 y 0,728, respectivamente, para el polietileno y 0,0001387 y 0,7 para el poliestireno.

Ejemplo 1

Un polvo de resina de PE de densidad media comercial utilizado para aplicaciones de rotomoldeo (densidad 0,940 g/cm³, MI 3,6 g/10 min; punto de fusión 125°C) se modificó de acuerdo con la invención. La resina de PE usada era un copolímero de etileno y 1-hexeno y el polvo tenía un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1000 micrómetros. El polvo de PE se combinó con 10 ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y se tamboreó durante 15 minutos a 25°C para asegurar una distribución y una adsorción uniformes del peróxido sobre las partículas de polvo de resina. El polvo de resina se puso a continuación en un horno y se mantuvo a 100°C durante 20 horas, tiempo después del cual se descomponía esencialmente todo el peróxido.

Se determinaron las propiedades reológicas del polvo de resina modificada y resina base no modificada y se presentan en la Tabla 1. También se proporcionan los datos de pesos moleculares.

La resina modificada tenía características en estado fundido notablemente mejoradas según se evidenciaba por la ER significativamente superior (160% superior que la resina base no modificada) y la viscosidad con baja cizalladura sustancialmente mejorada - 106% de incremento de η^* a 0,1 rad/s sobre el de la resina de base. Por otra parte, las mejoras anteriores en la resistencia en estado fundido y la elasticidad en estado fundido se alcanzan mientras se mejora la capacidad de procesamiento en estado fundido de la resina según se evidencia por una disminución en la viscosidad con alta cizalladura, es decir, menor viscosidad compleja dinámica a 100 rad/s.

Debe apuntarse además que todas las mejoras anteriores se alcanzan sin la formación de geles. Películas coladas de la resina modificada en estado sólido y la resina base no modificada se exploraron con respecto a los geles usando un contador óptico de geles. Para geles por encima de 150 micrómetros, las dos resinas no mostraban diferencia, verificando que los efectos reológicos no eran el resultado de la reticulación.

El M_w de la resina modificada estaba dentro de 16% del M_w original y la DPM no se alteraba significativamente.

Ejemplo 2

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, un polvo de PE de alta densidad comercial se sometió a la modificación en estado sólido de acuerdo con la invención. El HDPE usado era un copolímero de etileno y 1-buteno y tenía una densidad de 0,9435 g/cm³ y un MI de 0,7 g/10 min. Resinas de este tipo se usan comúnmente para la extrusión de aislamiento de alambres y cables. El tamaño de partícula medio del polvo era aproximadamente 850 micrómetros. El tipo y la cantidad de peróxido usados y los procedimientos de tratamiento eran los mismos que se describen para el Ejemplo 1. No se observó que se formaran geles como resultado de la modificación. Los datos reológicos y de pesos moleculares para el polvo de HDPE modificado se presentan en la Tabla 1 junto con datos para el control, es decir, la resina base de HDPE no modificada. Los datos reológicos se generaron como se describe anteriormente, excepto que el diámetro de las placas era 25 mm y la amplitud de deformación era 20%.

Aunque las resinas modificada y no modificada exhiben esencialmente las mismas viscosidades con alta cizalladura, la resina modificada exhibía una polidispersidad reológica significativamente mejorada (26% de incremento en ER) y 32% de incremento en la viscosidad con baja cizalladura. El M_w de las resinas modificada y no modificada era sustancialmente igual.

65

ES 2 337 403 T3

Ejemplo 3

Para demostrar la versatilidad y la amplia aplicabilidad del procedimiento de modificación, un polvo de LLDPE comercial se modificó siguiendo el procedimiento general del Ejemplo 1. La resina de LLDPE era un copolímero de etileno y 1-hexeno que tenía una densidad de 0,930 g/cm³, un MI de 0,8 g/10 min y un punto de fusión de 125°C. Resinas de este tipo se usan comúnmente para la producción de películas sopladas. El tamaño de partícula medio del polvo era aproximadamente 100 micrómetros. Diez (10) ppm de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano se combinaron con el polvo y la mezcla se mantuvo a 100°C durante 20 horas. El LLDPE modificado resultante estaba esencialmente libre de gel y no había residuo de peróxido detectable.

Para demostrar que no se producía oxidación significativa bajo las condiciones de modificación, muestras de la resina base y la resina modificada de LLDPE se analizaron mediante valoración para determinar el índice de acidez. Para el procedimiento, soluciones duplicadas de disolvente testigo y muestra se valoraron usando una solución de KOH 0,1014 N. El volumen medio de valorante para los análisis duplicados de disolvente testigo era 0,090 ml de valorante (equivalentes a un índice de acidez de 0,009 para 1 g de muestra). El índice de acidez para cada análisis de muestra se calculó sustrayendo el volumen de valorante medio para el testigo del volumen de valorante para el análisis de la muestra. El volumen de valorante resultante se multiplicó por la normalidad del valorante y se dividió por el peso de la muestra para obtener los índices de acidez en miliequivalentes de COOH por gramo de muestra. Los índices de acidez para las resinas modificada y no modificada eran esencialmente iguales, 0,0013 y 0,0017, respectivamente, lo que se considera que está dentro de los límites de error experimental para este procedimiento.

Los datos reológicos y de pesos moleculares generados para el LLDPE modificado y la resina base no modificada se proporcionan en la Tabla 1. Las medidas reológicas se efectuaron como se describe previamente, excepto que el reómetro se hizo funcionar a 150°C, el diámetro de las placas era 25 mm y la amplitud de deformación era 20%.

Aunque el peso molecular (M_w), la DPM y la viscosidad con alta cizalladura del LLDPE modificado y la resina base de LLDPE no modificada eran comparables, se observaron mejoras notables en la elasticidad en estado fundido (por encima de 600% de incremento en la ER) y la resistencia en estado fundido (400% de incremento en la viscosidad con baja cizalladura) con la resina modificada.

Para demostrar el significado de las mejoras anteriores, se soplaron películas de 0,01 cm (4 milésimas de pulgada) usando la resina de LLDPE modificada y la resina base y se compararon. Las películas se fabricaron en un tren de producción para películas sopladas - cuyos componentes principales incluían una extrusora de pared interior lisa de 5,1 cm (2 pulgadas), un tornillo tipo barrera de L/D 24:1 con una sección de mezcla de Maddock, una boquilla de mandril helicoidal de 10,2 cm (4 pulgadas) de diámetro con un espacio de la boquilla de 0,15 cm (0,060 pulgadas) y un anillo de aire con reborde doble. Las condiciones de fabricación de la película eran: velocidad de salida de 27,2 kg (60 libras)/h, temperatura de la masa fundida de 210-221,1°C, relación de inflación por soplado (BUR) de 2,5 y altura de la línea de penetración de heladas de 27,9 cm (11 pulgadas). Las propiedades de las películas sopladas a partir de los LLDPEs modificado y no modificado se indican en la Tabla 2. Es evidente a partir de los datos que la película producida usando la resina de LLDPE modificada de acuerdo con el procedimiento de la invención exhibía un alto grado de contracción que la hacía adecuada para el uso para aplicaciones en películas contraídas en las que hasta ahora típicamente no se han empleado resinas de LLDPE.

TABLA 1

	η^* a 100 rad/s	η^* a 0,1 rad/s	ER	M_n	M_w	DPM
Ej 1 (modificado)	$8,14 \times 10^3$	$6,75 \times 10^4$	2,09	23213	82583	3,56
Ej 1 (no modificado)	$1,0 \times 10^4$	$3,27 \times 10^4$	0,80	25814	97958	3,79
Ej 2 (modificado)	$1,04 \times 10^4$	$2,5 \times 10^5$	4,98	12902	132269	10,25
Ej 2 (no modificado)	$9,99 \times 10^3$	$1,89 \times 10^5$	3,94	13718	131407	9,58
Ej 3 (modificado)	$2,29 \times 10^4$	$1,19 \times 10^6$	8,10	25052	113872	4,55
Ej 3 (no modificado)	$2,74 \times 10^4$	$2,38 \times 10^5$	1,07	28062	119142	4,25

ES 2 337 403 T3

TABLA 2

	LLDPE Modificado	LLDPE No Modificado
Módulo Secante 1% (MD)	63.300	59.100
Módulo Secante 1% (TD)	75.400	64.300
% Contracción (MD)	75	51
% Contracción (TD)	45	16

Ejemplo 4 Ejemplo Comparativo 5

Para demostrar la diferencia entre el procedimiento de modificación con peróxido en estado sólido de la invención y la modificación con peróxido llevada a cabo en estado fundido, se presenta el siguiente ejemplo comparativo en el que el LLDPE se modificaba usando ambas técnicas. Se usó la misma resina de LLDPE para ambos procedimientos. Era un copolímero de etileno y 1-buteno y tenía una densidad de 0,919 g/cm³, un MI de 1,0 g/10 min y un punto de fusión de 125°C. Una muestra (Ejemplo 4) se modificó de acuerdo con el procedimiento descrito para el Ejemplo 3. Otra muestra (Ejemplo Comparativo 5) se tamboreó durante una hora a temperatura ambiente con 10 ppm del mismo peróxido y directamente se extruyó y se nodulizó usando una extrusora de doble tornillo. Los resultados de la Tabla 3 posterior muestran claramente que los dos métodos no producen los mismos efectos.

TABLA 3

	η^* a 100 rad/s	η^* a 0,1 rad/s	ER
Ej 4	$2,09 \times 10^4$	$1,06 \times 10^6$	6,21
Ej Comp 5	$2,33 \times 10^4$	$3,02 \times 10^5$	2,97
Control *	$2,50 \times 10^4$	$2,71 \times 10^5$	2,34
* la resina base no modificada.			

Mientras que se alcanzaba 165% de incremento en la elasticidad en estado fundido (ER) con la resina modificada en estado sólido de la invención, la ER de la resina puesta en contacto con la misma cantidad de peróxido en estado fundido solo se incrementaba en 21%.

Ejemplo Comparativo 6

Para demostrar la necesidad de utilizar bajos niveles de iniciador de radicales libres para el procedimiento de modificación en fase sólida, el Ejemplo 1 se repitió usando un polvo de HDPE comercial (copolímero de etileno-1-buteno; densidad 0,950 g/cm³; MI 0,05 g/10 min) y 2000 ppm de peróxido. Los resultados eran como sigue:

	η^* a 100 rad/s	ER	M _n	M _w	DPM
Ejemplo 6 (modificado)	$3,13 \times 10^4$	1,20	4.447	14.973	3,37
Ejemplo 6 (no modificado)	$2,53 \times 10^4$	2,71	12.819	313.611	24,46

Los datos demuestran claramente que usar altos niveles de peróxido produce un resultado perjudicial. La elasticidad en estado fundido de la resina modificada se reducía y el peso molecular se altera significativamente.

ES 2 337 403 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para modificar las características en estado fundido de resinas de polietileno que comprende poner en contacto un polvo de resina de copolímero de etileno con de 0,5 a 450 ppm de iniciador de radicales libres orgánico a una temperatura por encima de la temperatura de iniciación del iniciador de radicales libres orgánico y por debajo del punto de fusión de la resina de copolímero de etileno para incrementar la polidispersidad reológica de la resina modificada en al menos 10 por ciento.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de etileno es un copolímero de etileno y un comonomero de α -olefina seleccionado del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno que tiene una densidad de 0,89 a 0,965 g/cm³ y el polvo tiene un tamaño de partícula medio de 5 a 2000 micrómetros.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de radicales libres se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y compuestos azoicos.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el iniciador de radicales libres orgánico es un peróxido orgánico y se utiliza en una cantidad de 1 a 350 ppm.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el iniciador de radicales libres orgánico es un peróxido orgánico seleccionado del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y peroxipivalato de t-amilo.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el copolímero de etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,955 g/cm³ y el polvo tiene un tamaño de partícula medio de 75 a 1500 micrómetros.
- 35 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno-1-buteno que tiene una densidad de 0,915 a 0,945 g/cm³.
- 40 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno-1-hexeno que tiene una densidad de 0,915 a 0,945 g/cm³.
- 45 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para modificar las características en estado fundido de una resina de polietileno lineal de baja densidad, en el que la resina de polietileno es un polvo de resina de polietileno lineal de baja densidad de un copolímero de etileno y una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno que tiene una densidad de 0,915 a 0,935 g/cm³, y en el que el iniciador de radicales libres se selecciona del grupo que consiste en peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y compuestos azoicos.
- 50 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el iniciador de radicales libres es un peróxido orgánico seleccionado del grupo que consiste en peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano y peroxipivalato de t-amilo.
- 55 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el iniciador de radicales libres se utiliza en una cantidad de 1 a 350 ppm y la temperatura es de 50°C a 110°C.
- 60 12. Una película obtenida usando polietileno lineal de baja densidad modificado producido mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.
- 65