

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 500**

51 Int. Cl.:

C08F 8/06 (2006.01) **C08L 71/02** (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

C08L 23/30 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C09D 7/65 (2008.01)

C10M 143/18 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2017** **E 17195649 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021** **EP 3470440**

54 Título: **Cera de polietileno oxidada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2021

73 Titular/es:

THAI POLYETHYLENE CO., LTD. (100.0%)
1 Siam Cement Rd., Bangsue Sub-District
Bangsue District
10800 Bangkok, TH

72 Inventor/es:

SAHASYODHIN, PATTARIT y
KAEWKING, TAWATCHAI

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes

ES 2 881 500 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

Cera de polietileno oxidada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar una cera de polietileno oxidada, a una cera de polietileno oxidada que puede obtenerse de este modo, al uso de la misma y a una emulsión de cera que comprende la cera de polietileno oxidada.

Antecedentes de la invención

10 Una cera oxidada es una forma polar de una cera de polietileno que se usa ampliamente en emulsiones para agentes de recubrimiento y/o agentes lubricantes. La cera de polietileno oxidada puede producirse oxidando cera de polietileno. Dependiendo de los parámetros del procedimiento de oxidación y de las características de la cera de polietileno, pueden obtenerse diversas propiedades de la cera de polietileno oxidada. Si las condiciones del procedimiento no son apropiadas, la oxidación puede producir un subproducto reticulado que conduce a un aumento de la viscosidad de la mezcla durante el procedimiento y a la formación de un producto similar a un gel, dando como resultado dificultades para controlar la especificación del producto. Esto también provoca una mala capacidad emulsionante y escasa transparencia de la emulsión de cera.

15 Hubo algunos intentos de superar este problema. Por ejemplo, el documento US6211303B1 da a conocer un procedimiento para preparar productos de cera polares mediante oxidación de ceras de polietileno apolares, en el que la oxidación de la cera de polietileno se lleva a cabo con la adición de ácidos inorgánicos u orgánicos a la mezcla de reacción antes del comienzo o en la etapa previa a la oxidación.

20 El documento CN104277229A da a conocer un método para preparar una emulsión de cera de polietileno de alta densidad mediante la adición del 20-50% de etoxilatos de alcoholes grasos como dispersante a polietileno de alta densidad sometido a craqueo térmico antes del procedimiento de oxidación para impedir una reacción de reticulación.

25 El documento US2952649A da a conocer una nueva composición de cera de autopulimentable emulsionable que puede usarse como sustitución de la carnauba mediante la adición del 5-30% de una especie de parafina de peso molecular muy bajo al polietileno antes de la oxidación. Sin embargo, la cera resultante muestra un índice de acidez en el intervalo de 3-6 que es más difícil de emulsionar. Por tanto, para estabilizar, es necesario añadir algunas aminas o carbonatos alcalinos para proporcionar una reacción más rápida y obtener la cera con un índice de acidez de 1-15. Además, el punto de fusión muy bajo de la parafina puede dar lugar a colorante en el producto final después del procedimiento a alta temperatura.

30 Por tanto, es un objeto de la presente invención superar los inconvenientes de la técnica anterior, en particular la desventaja de reticulación durante la oxidación. Particularmente, es un objeto de la invención proporcionar el método para preparar una cera de polietileno oxidada adecuada para reducir la reticulación durante la preparación de la cera de polietileno oxidada.

35 Descripción detallada

40 El objeto anterior se logra mediante un método para preparar una cera de polietileno oxidada, que comprende oxidar una mezcla de una cera de polietileno que tiene un peso molecular promedio en número de más de 1000 a 4000 g/mol, preferiblemente de más de 1000 a 3000 g/mol, incluso más preferido de 1200 a 2500 g/mol según cromatografía de permeación en gel y una cera de polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 1000 g/mol, preferiblemente de 100 a 900 g/mol, incluso más preferido de 200 a 800 g/mol según cromatografía de permeación en gel, en el que la cera de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,92-0,97 g/cm³, según la norma ASTM D1505; la cera de polietileno de bajo peso molecular tiene una viscosidad de 40 a 200 mPa·s (cP), según la norma ASTM D3236; y la cera de polietileno oxidada tiene un índice de acidez de 15 a 35 según la norma ASTM D1386.

45 Preferiblemente, la cera de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso de 4000 a 20000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 18000 g/mol, incluso más preferido de 4500 a 16000 g/mol según cromatografía de permeación en gel y/o la cera de polietileno de bajo peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 100 a 30000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 25000 g/mol, incluso más preferido de 1500 a 20000 g/mol según cromatografía de permeación en gel. Mezclando la cera de polietileno de bajo peso molecular y la cera de polietileno antes de la oxidación, puede controlarse la viscosidad de la mezcla y puede reducirse la reticulación entre las cadenas de polímero. Por tanto, pueden controlarse las propiedades satisfactorias de la cera de polietileno oxidada. Además, la cera de polietileno oxidada tiene un índice de acidez adecuado que es fácil de emulsionar para dar una emulsión de cera con buena transparencia.

50 En la presente invención, la cera de polietileno puede tener un índice de acidez de cero.

5 En una realización, la cera de polietileno puede obtenerse a partir de craqueo térmico del polietileno. El craqueo térmico puede iniciarse mediante calor o luz y tiene lugar en el enlace C-C para generar el hidrocarburo de cadena más corta. El grado de craqueo puede controlarse mediante el tiempo y la temperatura de reacción. Aguado *et al.*, Energy & Fuels, 2002, 16, 1429-1437, dan a conocer una formación de cera respectiva usando pirólisis de poliolefinas. Además, la cera de polietileno puede obtenerse a partir de la polimerización de polietileno que se produjo a través de polimerización catalizada por metaloceno o polimerización de Ziegler/Natta tradicional, o a partir del subproducto de la polimerización de polietileno. Los documentos US 5.023.388 A y WO 2013/027958 A1 dan a conocer la preparación de cera de polietileno en presencia de un catalizador de metaloceno. En el documento US 2010/0050900 A1 se da a conocer un procedimiento para preparar ceras de polietileno usando sistemas de catalizador de Ziegler-Natta.

10 En otra realización, la cera de polietileno de bajo peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso de 100 a 30.000 g/mol, preferiblemente de 1.000 a 25.000 g/mol, incluso más preferido de 1.500 a 20.000 g/mol según cromatografía de permeación en gel, una densidad en el intervalo de 0,92-0,96 g/cm³, una viscosidad de 40 a 200 mPa·s (cP) y un índice de acidez de cero.

15 La cera de polietileno de bajo peso molecular puede obtenerse a partir de polimerización de polietileno o como subproducto de la polimerización de polietileno, o bien a través de polimerización catalizada por metaloceno o bien a través de polimerización de Ziegler/Natta tradicional.

20 En una realización preferida, la mezcla de cera de polietileno y cera de polietileno de bajo peso molecular comprende el 50-97% en peso de cera de polietileno y el 3-50% en peso de cera de polietileno de bajo peso molecular, más preferiblemente, el 75-90% en peso de cera de polietileno y el 10-25% en peso de cera de polietileno de bajo peso molecular.

La cera de polietileno oxidada tiene un índice de acidez de 15 a 35, preferiblemente de 15 a 30, según la norma ASTM D1386.

25 En una realización preferida, la razón Mw/Mn con respecto a la cera de polietileno es de desde 3 hasta 10 y/o la proporción Mw/Mn con respecto a la cera de polietileno de bajo peso molecular es de desde 3 hasta 60.

Preferiblemente, "que comprende" en cuanto a la invención puede ser "que consiste en".

30 El proceso de oxidación (la oxidación) puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 120-190°C y un intervalo de presión de 2-10 bar usando oxígeno puro, aire, ozono o un gas que contiene oxígeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de oxidación, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo, otros peróxidos o hidroperóxidos orgánicos. Más preferiblemente, el intervalo de temperatura es de 150-170°C y el intervalo de presión es de 4-7 bar.

Pueden usarse agentes estabilizantes, tales como aminas o carbonatos alcalinos, en la oxidación para acelerar la reacción estabilizando los productos intermedios de oxidación.

35 La velocidad de alimentación de oxígeno puede regularse para controlar la velocidad de oxidación que puede afectar a la viscosidad de la reacción y también al índice de acidez del producto de cera de polietileno oxidada. En la presente invención, puede alimentarse aire a 1000-10000 l/h/kg; preferiblemente, a 2000-5000 l/h/kg.

El procedimiento de oxidación puede comprender además agitación para elaborar una mezcla homogénea y la oxidación puede producirse en toda la mezcla homogénea. La tasa de velocidad de agitación puede ser de desde 300 hasta 1000 rpm. Sin embargo, la tasa de velocidad también puede depender del tamaño del recipiente de reacción y de la viscosidad de la mezcla.

40 El tiempo de oxidación puede ser de 1-10 horas dependiendo de la temperatura de oxidación, del peso molecular de la cera de polietileno de partida, de la velocidad de alimentación de oxígeno, de la presencia del catalizador y/o agente estabilizante y del índice de acidez deseado de la cera oxidada.

Un índice de acidez en un intervalo de 15-30 es preferido para su uso en una emulsión de cera. Una cera con menor índice de acidez es más difícil de emulsionar.

45 El objeto se logra además mediante una cera de polietileno oxidada que puede obtenerse mediante el método según la presente invención.

El objeto se logra además mediante un uso de la cera de polietileno oxidada de la invención en una emulsión de cera, o como agente de recubrimiento y/o lubricante.

Finalmente, el objeto se logra mediante una emulsión de cera que comprende

- 50
- a) la cera de polietileno oxidada de la invención;
 - b) un tensioactivo no iónico;

- c) hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio;
- d) metabisulfito de sodio; y
- e) agua.

5 En una realización, la cantidad de la cera de polietileno oxidada en la emulsión de cera es de desde el 5 hasta el 35% en peso con respecto al peso total de la emulsión de cera, preferiblemente, del 10 al 30% en peso con respecto al peso total de la emulsión de cera.

10 Con respecto a esto, puede preferirse que el tensioactivo no iónico esté comprendido en la emulsión de cera de la invención en una cantidad de desde el 2 hasta el 12% en peso, preferiblemente del 3 al 10% en peso. El hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio puede estar comprendido en la emulsión de la invención en una cantidad total de desde el 0,5 hasta el 1,5% en peso, preferiblemente del 0,5 al 1,2% en peso. El metabisulfito de sodio puede estar comprendido en la emulsión de cera de la invención en una cantidad de desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso, preferiblemente del 0,1 al 0,4% en peso. La cantidad de agua puede ser de desde el 50 hasta el 90% en peso y se selecciona el resto de la composición hasta una cantidad total del 100% en peso.

15 En otra realización, la cera de polietileno oxidada tiene una densidad de 0,93-0,99 g/cm³, según la norma ASTM D1505. Más preferiblemente, tiene una densidad de 0,93-0,97 g/cm³.

En la realización preferida, la cera de polietileno oxidada pudo obtenerse oxidando la mezcla que comprende el 50-97% en peso de cera de polietileno y el 3-50% en peso de cera de polietileno de bajo peso molecular con respecto al peso total de la mezcla. Más preferiblemente, el 75-90% en peso de cera de polietileno y el 10-25% en peso de la cera de polietileno de bajo peso molecular con respecto al peso total de la mezcla.

20 Métodos de medición

Propiedades	Método
Índice de acidez	Norma ASTM D1386
Viscosidad	Norma ASTM D3236
Densidad (tubo de gradiente)	Norma ASTM D1505
Punto de goteo	Norma ASTM D3954
Índice de penetración	Norma ASTM D1321

25 Los pesos moleculares, peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn), se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Se disolvieron alrededor de 24 mg de muestra en 8 ml de 1,2-diclorobenceno a 150°C durante 60 min. Luego se inyectó la disolución de muestra, 200 µl, en el CPG de alta temperatura con detectores IR4 (Polymer Char, España) con una velocidad de flujo de 1 ml/min a 140°C en la zona de la columna y 150°C en la zona del detector. Se procesaron los datos mediante el software GPC One@ software, Polymer Char, España.

La distribución de peso molecular se describe mediante la proporción de Mw con respecto a Mn.

Se midió el % de transmisión mediante un espectrofotómetro de UV-visible a 550 nm.

30 **Ejemplos**

Preparación de la cera de polietileno oxidada

Ejemplos 1-7

35 Se mezcló una cera de polietileno que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 6575 g/mol (peso molecular promedio en número (Mn)=1363 g/mol, Mw/Mn=4,82), una densidad de 0,92 g/cm³ y una viscosidad de 170 mPa·s (cP) con una cera de polietileno de bajo peso molecular que tenía un peso molecular promedio en peso de 3565 g/mol (Mn=435 g/mol, Mw/Mn=8,19) y una viscosidad de 50 mPa·s (cP) a diversas razones, tal como se muestra en la tabla 1. Luego se oxidó la mezcla. Se mantuvo la temperatura y la presión de la reacción a 150-170°C y 4-7 bar. Las propiedades de la cera oxidada resultante se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Las propiedades de la cera oxidada obtenidas a partir de diversas razones de cera de polietileno y cera de polietileno de bajo peso molecular (el ejemplo 7 es un ejemplo comparativo; 1 cP = 1 mPa·s)

Ejemplo	Cera de polietileno (% en peso)	Cera de bajo peso molecular (% en peso)	Propiedades de la cera oxidada				
			Índice de acidez (mg de KOH/g de cera)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cP a 149°C)	Punto de goteo (°C)	Índice de penetración (dmm)
1 (comparativo)	100	0	16,4	0,94	400	102,8	1,5
2	93	7	16,2	0,94	221,6	103,2	1,5
3	84	16	16,4	0,94	165,2	103,5	1,5
4	77	23	16,2	0,94	106,8	104,1	1,6
5	68	32	16,3	0,95	82,5	104,3	1,6
6	55	45	16,1	0,95	41,2	104,4	1,7
7	0	100	16,3	0,95	10	106,2	2,2

5 Cuando se compararon los ejemplos 1-7, se encontró que la cera oxidada de la cera de polietileno sin adición de cera de polietileno de bajo peso molecular muestra una viscosidad mucho mayor, mientras que mezclando algunas cantidades de cera de polietileno de bajo peso molecular con cera de polietileno antes de la oxidación, se reduce la viscosidad de la cera oxidada.

Ejemplo comparativo 8

10 Cera de polietileno que tiene un peso molecular promedio en peso de 6575 g/mol (peso molecular promedio en número (Mn)=1363 g/mol, Mw/Mn=4,82), densidad de 0,92 g/cm³ y viscosidad de 170 mPa·s (cP).

Cera de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 3565 g/mol (Mn=435 g/mol, Mw/Mn=8,19) y viscosidad de 50 mPa·s (cP).

Se oxidó por separado cada cera.

15 Se mantuvo la temperatura y la presión de la reacción a 150-170°C y 4-7 bar. Luego se mezclaron la cera de polietileno oxidada y la cera de bajo peso molecular oxidada (después de haberse oxidado por separado la una de la otra) a la proporción de 84:16. La mezcla de ceras oxidadas muestra las propiedades según la tabla 2.

Tabla 2. Las propiedades de la cera oxidada obtenidas a partir de la oxidación por separado de cera de polietileno y cera de bajo peso molecular (1 cP = 1 mPa·s)

Ejemplo	Cera de polietileno (% en peso)	Cera de bajo peso molecular (% en peso)	Propiedades de la cera oxidada				
			Índice de acidez (mg de KOH/g de cera)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cP a 149°C)	Punto de goteo (°C)	Índice de penetración (dmm)
8	84	16	16,0	0,94	350	104,2	1,6

20 La cera de polietileno oxidada sin adición de cera de polietileno de bajo peso molecular muestra un aumento de la viscosidad de 400 mPa·s (cP), mientras que la cera de polietileno de bajo peso molecular oxidada muestra la viscosidad de 10 mPa·s (cP).

25 Se mezclaron la cera de polietileno oxidada y la cera de bajo peso molecular oxidada a la proporción de 84:16. La viscosidad de la mezcla disminuye hasta 350 mPa·s (cP); sin embargo, la viscosidad es todavía mayor en comparación con los ejemplos 2-6 de la invención. El resultado muestra el inventivo de adición de polietileno de bajo peso molecular antes de la oxidación.

Preparación de emulsión de cera de polietileno

30 Se emulsionó la cera oxidada obtenida previamente (ejemplos 1 y 3) mezclando el 18% en peso de la cera oxidada con el 7% en peso de polietilenglicol que tenía un contenido de óxido de etileno de 9 y un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 13, el 0,5% en peso de hidróxido de potasio al 85%, el 0,18% en peso de metabisulfito de sodio y agua. Luego se

agitó la mezcla vigorosamente. Las propiedades de la emulsión de cera se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Las propiedades de la emulsión de cera obtenidas de la cera oxidada preparada mediante la presente invención.

Ejemplo	Propiedades de emulsión de cera	
	pH	% de transmisión
1	10,3	69,4
3	9,4	82,5

- 5 El resultado muestra que la cera oxidada a partir del mezclado de la cera de polietileno y la cera de polietileno de bajo peso molecular antes de la oxidación (ejemplo 3) tiene una mayor transparencia de emulsión de cera que la cera oxidada a partir del 100% de cera de polietileno (ejemplo 1).

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una cera de polietileno oxidada que comprende oxidar una mezcla de una cera de polietileno que tiene un peso molecular promedio en número de más de 1000 a 4000 g/mol, preferiblemente de más de 1000 a 3000 g/mol, incluso más preferido de 1200 a 2500 g/mol según cromatografía de permeación en gel y una cera de polietileno de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 1000 g/mol, preferiblemente de 100 a 900 g/mol, incluso más preferido de 200 a 800 g/mol según cromatografía de permeación en gel, en el que

la cera de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0.92-0.97 g/cm³, según la norma ASTM D1505;

la cera de polietileno de bajo peso molecular tiene una viscosidad de 40 a 200 mPa·s (cP), según la norma ASTM D3236; y

la cera de polietileno oxidada tiene un índice de acidez de 15 a 35, según la norma ASTM D1386.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la cera de polietileno tiene un peso molecular promedio en peso de 4000 a 20000 g/mol, preferiblemente de 4000 a 18000 g/mol, incluso más preferido de 4500 a 16000 g/mol según cromatografía de permeación en gel y/o la cera de polietileno de bajo peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso de 100 a 30000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 25000 g/mol, incluso más preferido de 1500 a 20000 g/mol según cromatografía de permeación en gel.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la mezcla comprende el 50-97% en peso de la cera de polietileno y el 3-50% en peso de la cera de polietileno de bajo peso molecular con respecto al peso total de la mezcla.
4. Método según la reivindicación 3, en el que la mezcla comprende el 75-90% en peso de la cera de polietileno y el 10-25% en peso de la cera de polietileno de bajo peso molecular con respecto al peso total de la mezcla.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción Mw/Mn con respecto a la cera de polietileno es de desde 3 hasta 10 y/o la proporción Mw/Mn con respecto a la cera de polietileno de bajo peso molecular es de desde 3 hasta 60.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la oxidación se realiza usando un gas que contiene oxígeno, opcionalmente en presencia de un catalizador de oxidación.
7. Cera de polietileno oxidada que puede obtenerse mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Uso de la cera de polietileno oxidada según la reivindicación 7, en una emulsión de cera.
9. Uso de la cera de polietileno oxidada según la reivindicación 7, como agente de recubrimiento y/o lubricante.
10. Emulsión de cera que comprende
 - a) la cera de polietileno oxidada según la reivindicación 7;
 - b) un tensioactivo no iónico;
 - c) hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio;
 - d) metabisulfito de sodio; y
 - e) agua.
11. Emulsión de cera según la reivindicación 10, en la que la cantidad de la cera de polietileno oxidada en la emulsión de cera es de desde el 5 hasta el 35% en peso con respecto al peso total de la emulsión de cera.
12. Emulsión de cera según la reivindicación 11, en la que la cantidad de la cera de polietileno oxidada es de desde el 10 hasta el 30% en peso con respecto al peso total de la emulsión de cera.
13. Emulsión de cera según la reivindicación 10, en la que la cera de polietileno oxidada tiene una densidad de 0,93-0,99 g/cm³, según la norma ASTM D1505.