



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 654**

51 Int. Cl.:
C08J 3/12 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/24 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05758144 .9**
96 Fecha de presentación : **06.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1771499**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2007**

54 Título: **Polvo de moldeo de polietileno y artículos porosos obtenidos a partir de él.**

30 Prioridad: **07.06.2004 US 578005 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.01.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.01.2010

73 Titular/es: **Ticona L.L.C.**
8040 Dixie Highway
Florence, Kentucky 41042, US

72 Inventor/es: **Wang, Louis, C. y**
Ehlers, Jens

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 331 654 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 2 331 654 T3

DESCRIPCIÓN

Polvo de moldeo de polietileno y artículos porosos obtenidos a partir de él.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de los materiales de polímeros sintéticos para el moldeo de artículos porosos. En particular, la invención se refiere a una nueva resina de moldeo de polietileno que se puede conformar y sinterizar para formar artículos que tienen una elevada porosidad.

10 **Antecedentes**

El polietileno de peso molecular ultra elevado (UHMW-PE), el polietileno de alta densidad estándar (HDPE) y el polietileno de baja densidad (LDPE) se han usado todos ellos como materiales poliméricos para la producción de diferentes tipos de artículos porosos moleados. Dichos artículos incluyen embudos de filtración, filtros de inmersión, crisoles filtros, láminas porosas, puntas de plumas, puntas de marcadores, aireadores, difusores y piezas moldeadas de peso ligero. Sin embargo, las formulaciones de polietileno usadas en estas aplicaciones están todas ellas asociadas con diversas desventajas.

El LDPE y el HDPE estándar, los cuales incluyen el polietileno de peso molecular de hasta 250.000 g/mol, proporcionan una buena resistencia a la pieza pero su comportamiento en masa fundida da lugar a una flexibilidad de tratamiento estrecha en lo que se refiere tanto al tiempo como a la temperatura. Como consecuencia, existe una fuerte tendencia a una porosidad reducida y a una inconsistencia de la calidad incrementada en el producto moldeado. Además, cuando se usa el LDPE o el HDPE estándar como el polvo de moldeo, la no uniformidad de calentamiento dentro de los moldes que tienen conductos geométricos complejos tiende a dar lugar a la no uniformidad en la porosidad de la pieza producto.

En contraste con el LDPE o el HDPE estándar, las formulaciones a base de UHMW-PE con un peso molecular medio por encima de 2.500.000 g/mol exhiben una excelente capacidad de tratamiento. Específicamente, se conoce en la técnica que los polvos de moldeo de UHMW-PE se caracterizan por una amplia flexibilidad de tratamiento en lo que se refiere al tiempo y a la temperatura. Sin embargo, se conoce que estas formulaciones de UHMW-PE dan lugar a unos productos moldeados más bien débiles. Además, se tienden a formar puntos débiles en ciertas regiones cuando se usa un UHMW-PE con los moldes que tienen un conducto geométrico complejo. Para mantener o mejorar la resistencia de los artículos porosos preparados a partir de UHMW-PE, el Documento US 4.925.880 *de Stein* describe la adición de una cera de poli-etileno a las partículas de UHMW-PE. *Stein* señala el añadir la cera en una cantidad entre un 5-60% para mejorar la resistencia y la porosidad. Sin embargo, el uso de una cera de polietileno de esta manera restringe la flexibilidad de tratamiento en lo que respecta al tiempo y a la temperatura y esta así asociada con las mismas desventajas que el uso de LDPE y HDPE estándar.

Los polietilenos de peso molecular elevado se valoran por propiedades tales como su resistencia química, resistencia a la abrasión, absorción de agua, absorción de energía, temperatura de descomposición térmica, y sus capacidades de amortiguación del sonido. Los procedimientos para la preparación de polietilenos de peso molecular elevado se conocen en la técnica. La Patente de Estados Unidos N° 4.962.167 de *Shiraishi y colaboradores* describe un procedimiento para la preparación de polvo de polietileno mediante polimerización del etileno que usa un componente de catalizador sólido y un compuesto orgánico de metal. De acuerdo con la Patente N° 4.962.167 el polvo de polietileno se dice que tiene densidades en masa desde 0,30 g/cm³ a 0,34 g/cm³ con diámetros de partículas en el intervalo desde 195 a 245 micrómetros.

Otro procedimiento para la preparación de polietileno de peso molecular elevado se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.972.035 de *Suga y colaboradores*, en el cual la polimerización se realiza en la presencia de un catalizador Ziegler y el polietileno se somete a un tratamiento de cizallamiento a alta velocidad. Las morfologías de las partículas en la patente de *Suga y colaboradores* se establecen que son sustancialmente esféricas, con formas elípticas o semejantes a capullos de seda.

El Documento US-A-5.587.440 de *Ehlers y colaboradores* describe un método para la preparación de polvo de polietileno de peso molecular elevado con densidades en masa en el intervalo desde 350 a 460 g/litro que usa un catalizador del tipo Ziegler.

Se conocen asimismo los métodos para la producción de artículos porosos a partir de polvos de polietileno de peso molecular elevado. El Documento US-A-3.024.208, de *Goethel y colaboradores* describe un procedimiento para la formación de cuerpos porosos mediante la colocación del polvo de polietileno dentro de recipientes y calentar los mismos bajo una ligera presión. Los artículos porosos producidos mediante el procedimiento de *Goethel y colaboradores* se informan que tienen densidades en el intervalo desde 0,33 g/cm³ a 0,66 g/cm³ y porosidades entre 32 y 67%.

65 Todavía más procedimientos para la fabricación de artículos de polietileno se indican a continuación.

La Publicación de Solicitud de Patente PCT N° WO-A-85-/04365 describe un procedimiento de sinterización por medio del cual un polvo de polietileno de peso molecular elevado se compacta previamente bajo presión y se calienta

ES 2 331 654 T3

para incrementar su densidad en masa. Los polvos compactados se informan que tienen densidades en masa que son superiores a $0,4 \text{ g/cm}^3$. La densidad en masa se incrementa mediante la alteración de las morfologías de las partículas (con separación de la “estructura fina”) mediante hacer pasar el polvo a través de un molino de rulos o de granulación. La morfología de la partícula de polietileno de peso molecular elevado puede afectar al comportamiento frente a la compactación y a la sinterización del polvo. Véase, Sangeeta Hambir y J. P. Jog, *Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene*, Bull. Mater. Sci, volumen 23, N° 3 (Junio 2000).

El Documento US-A-5.977.229 de Barth y colaboradores y el Documento US-A-3.954.927, describen artículos porosos, y particularmente filtros, los cuales se sinterizan a partir de polietileno de peso molecular elevado.

La Solicitud de Patente de EE.UU. en tramitación N° de serie 10/640.830 (publicada como el Documento US-A-2004-01108531) describe un procedimiento para la formación de un artículo poroso que usa un polvo de moldeo que comprende un polímero de polietileno que tiene un peso molecular en el intervalo desde 800.000 a 3.500.000 según se determina mediante ASTM-D 4020, y una distribución del tamaño de partícula en el intervalo de $10 \mu\text{m}$ a $1.000 \mu\text{m}$. Las partículas son de forma esférica. Los ejemplos comerciales de resinas que se pueden usar con éxito en este procedimiento son GUR® 4012 y 4022, producidas por Ticons LLC (Florence, KY). Estos materiales tienen una densidad en masa del polvo en el intervalo de $0,38$ a $0,55 \text{ g/cm}^3$. Aunque las resinas GUR® 4012 y 4022 se pueden conformar y sinterizar para producir artículos que tienen una buena porosidad, existe todavía una necesidad de mejorar las resinas de polietileno para la preparación de artículos que tengan una porosidad bien controlada y una buena resistencia mecánica.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un polvo de moldeo que comprende partículas de polímero de polietileno. El polímero de polietileno tiene un peso molecular dentro del intervalo de 600.000 g/mol a $2.700.000 \text{ g/mol}$ según se determina mediante ASTM 4020. El polímero de polietileno tiene un tamaño medio de partícula que está dentro del intervalo de $5 \mu\text{m}$ a $1.000 \mu\text{m}$, y el polietileno tienen una densidad en masa del polvo en el intervalo de $0,10$ a $0,30 \text{ g/cm}^3$.

El polímero de polietileno tiene típicamente un peso molecular en el intervalo desde 750.000 g/mol a $2.400.000 \text{ g/mol}$, y está preferiblemente entre 800.000 y $1.800.000 \text{ g/mol}$. Un intervalo particularmente preferido es desde 900.000 a $1.500.000 \text{ g/mol}$. Generalmente, el polietileno tiene una densidad en masa del polvo de $0,12$ a $0,26$ gramos por centímetro cúbico.

Los polvos de moldeo de la presente invención tienen especialmente unas buenas características de resistencia. El polvo exhibe una resistencia a la flexión característica (definida en lo sucesivo) de al menos $0,7 \text{ MPa}$ (megapascales). Preferiblemente el polvo de moldeo de la invención exhibe una resistencia a la flexión característica de al menos $0,9 \text{ MPa}$, o de al menos $1,1 \text{ MPa}$.

En algunas realizaciones de la presente invención el polvo de moldeo comprende un polietileno con un peso molecular de $1.000.000 \text{ g/mol}$ a $3.600.000 \text{ g/mol}$; un tamaño de partícula de 5 a $800 \mu\text{m}$; y una densidad en masa del polvo en el intervalo desde $0,12$ a $0,29 \text{ g/cm}^3$. Alternativamente, el polímero puede tener un peso molecular que está en el intervalo desde $1.000.000 \text{ g/mol}$ a $1.800.000 \text{ g/mol}$ y tiene un tamaño medio de partícula que está entre 10 y $200 \mu\text{m}$.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un artículo poroso a partir del polvo de resina de la invención. El polvo de moldeo comprende un polietileno con un peso molecular entre 600.000 y $2.700.000 \text{ g/mol}$; un tamaño medio de partícula en el intervalo desde 5 a 1.000 micrómetros; y una densidad en masa del polvo entre $0,10$ y $0,30 \text{ g/cm}^3$. El polvo se conforma en la forma deseada y se calienta a una temperatura de entre 140°C y 300°C durante un tiempo suficiente para permitir que el polímero se expanda y se ablande. El polvo se calienta preferiblemente a temperaturas de entre 150°C y 280°C , e incluso más preferiblemente entre 170°C y 260°C . El artículo poroso se enfría posteriormente.

En todavía aún otro aspecto diferente de la presente invención se proporciona un artículo poroso que se prepara a partir de un polvo de polietileno que tiene un peso molecular de entre 600.000 g/mol y $2.700.000 \text{ g/mol}$; un tamaño medio de partícula en el intervalo de $5 \mu\text{m}$ a $1.000 \mu\text{m}$, y una densidad en masa del polvo en el intervalo de $0,1$ a $0,3 \text{ g/cm}^3$. Generalmente, el artículo poroso tiene un tamaño medio de partícula de entre $5 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$, e incluso más típicamente, entre $50 \mu\text{m}$ y $80 \mu\text{m}$. También, el artículo poroso tiene usualmente una porosidad de entre 35 a 85 por ciento; y preferiblemente de entre 60 y 75 por ciento.

Las características y ventajas adicionales de la presente invención llegarán a ser evidentes a partir de las consideraciones que siguen.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe en detalle a continuación con referencia a las diversas figuras en las cuales los numerales designan partes similares y en las que:

ES 2 331 654 T3

La Figura 1 ilustra un elemento de filtro de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 muestra una sección a través del elemento de filtro en la posición marcada II-II en la Figura 1; y

5 La Figura 3 muestra una sección a través del elemento de filtro en la posición marcada III-III en la Figura 1.

Descripción detallada

10 La presente invención se describe en detalle a continuación con referencia a los diversos ejemplos y a las Figuras adjuntas.

A menos que se indique de otro modo, los términos se deben considerar de acuerdo con su significado ordinario. A continuación se exponen algunas definiciones de ejemplo de los términos usados en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas.

15 La presente invención proporciona un nuevo y mejorado polvo de moldeo que comprende partículas de polímero de polietileno. Específicamente, el polímero de polietileno tiene un peso molecular dentro del intervalo de 600.000 g/mol a 2.700.000 g/mol. La distribución del tamaño de partícula de las partículas del polímero de polietileno está dentro del intervalo de 5 μm a 1.000 μm , y las partículas de polímero tienen una densidad en masa del polvo en el
20 intervalo de 0,10 a 0,30 g/cm³.

De acuerdo con más realizaciones particulares de la invención, el peso molecular del polímero de polietileno puede estar dentro de cualquiera de los intervalos de peso molecular siguientes según se determinan mediante ASTM 4020: desde 750.000 g/mol a 2.400.000 g/mol; y desde 800.000 g/mol a 1.750.000 g/mol. En realizaciones posteriores de la invención, la densidad en masa del polvo puede estar en el intervalo desde 0,12 a 0,26 g/cm³, y preferiblemente, desde
25 0,18 a 0,26 g/cm³.

La producción de polietileno de peso molecular elevado se consigue típicamente mediante la polimerización cata-
lítica de monómero de etileno con un catalizador heterogéneo y un alquil aluminio como cocatalizador. El etileno se
30 polimeriza usualmente en fase gaseosa o en fase en suspensión a unas temperaturas y presiones relativamente bajas. La reacción de polimerización se puede realizar a una temperatura de entre 50°C y 100°C y a unas presiones en el intervalo de entre 0,02 y 2 MPa.

El peso molecular del polietileno se puede ajustar mediante la adición de hidrógeno. Se puede usar también la
35 alteración de la temperatura o del alquil aluminio (su tipo y su concentración) para un ajuste más preciso del peso molecular. Adicionalmente, la reacción puede tener lugar en la presencia de agentes antiestáticos para evitar el ensuciamiento de la pared y la contaminación del producto.

Los catalizadores preferidos incluyen los catalizadores del tipo Ziegler-Natta. Los catalizadores del tipo Ziegler
40 son típicamente haluros de metales de transición de los Grupos IV-VIII y reaccionan con los derivados de alquilo de los metales o los hidruros de los Grupos I-III. Los ejemplos de catalizadores Ziegler incluyen los basados en los productos de reacción de alquilos de aluminio y de magnesio y los tetrahaluros de titanio. El cloruro de magnesio y los materiales de grano fino porosos, tales como la sílice, se pueden usar también como soporte. Específicamente se
45 prefiere el producto de reacción del tetracloruro de titanio y el isoprenil aluminio.

El componente de catalizador sólido se produce como el producto de reacción de un cloruro de Ti (IV) diluido y
de un isoprenil aluminio diluido. La relación molar (Ti:Al) está entre 1:0,01 y 1:4 a una temperatura de reacción de
entre -40°C y 100°C. La alimentación de tetracloruro de titanio se efectúa entre 0,5 min y 60 min. Se usa un disolvente
50 alifático, el cual se purifica a través de su destilación y su tratamiento con un tamiz molecular.

Las condiciones de reacción preferidas son una temperatura en el intervalo de -20°C y 50°C, y lo más preferido
en el intervalo de 0°C y 30°C. La concentración de tetracloruro de titanio está en el intervalo de 0,1 y 9,1 mol/l,
y preferiblemente 0,2 y 5 mol/l. La concentración de alquil aluminio está en el intervalo de 0,02 y 0,2 mol/l. El
componente de titanio se añade al componente de aluminio. El tiempo de dosificación está en el intervalo de 0,1
55 minuto y 60 minutos, y preferiblemente de 1 minuto a 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría o se calienta a la temperatura ambiente. La cantidad de Ti (III) es de al menos 95% después de 10 horas. El isoprenilo se suministra de Crompton, y el tetracloruro de titanio de Akzo. La morfología de la partícula se controla a través de la concentración de las sustancias reaccionantes, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación.

La polimerización se realiza a baja presión y temperatura en una o múltiple etapas, de forma continua o por cargas.
60 La temperatura de polimerización está en el intervalo de 30°C y 130°C, y preferentemente en el intervalo de 50°C y 90°C. La presión parcial de etileno está en el intervalo de menos de 10 MPa, y preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 5 MPa. Se usa isoprenil aluminio como un cocatalizador. La relación de Al:Ti está en el intervalo de 1:1 y 30:1, y más preferiblemente en el intervalo de 2:1 y 20:1. El disolvente es un disolvente orgánico inerte como el que se usa
65 típicamente para las polimerizaciones tipo Ziegler. Los ejemplos son butano, pentano, hexano, ciclohexano, nonano, decano, los homólogos superiores o como una mezcla de estos. El peso molecular del polímero se controla a través de la alimentación de hidrógeno. La relación de la presión parcial de etileno y la presión parcial de hidrógeno está en el intervalo de 5 a 100, y preferiblemente en el intervalo de 10 y 50. El polímero se aísla y se seca en un secador de lecho

ES 2 331 654 T3

fluidizado bajo nitrógeno. El disolvente se separa a través de su destilación por arrastre con vapor de agua en el caso de usar disolventes de puntos de ebullición elevados. Se puede añadir sales de ácidos grasos de cadena larga como un estabilizador. Los ejemplos típicos son el estearato de calcio, magnesio o cinc.

5 Opcionalmente, se pueden emplear otros catalizadores tales como los catalizadores tipo Phillips, los metallocenos y los post-metallocenos. Los catalizadores de metallocenos y los post-metallocenos son también bien conocidos. Generalmente se emplea también un cocatalizador tal como un alumoxano. La Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2002/00401113 de *Fritzsche y colaboradores* trata sobre diversos sistemas de catalizadores para la producción de polietileno de peso molecular ultra-elevado. La selección de catalizadores particularmente activos puede permitir que
10 el procedimiento en lecho fluidizado se pueda efectuar de manera continua.

Como se estableció, los polvos de la presente invención tienen preferiblemente pesos moleculares entre 600.000 y 2.700.000 g/mol y una densidad en masa relativamente baja. Los polvos tienen una densidad en masa más baja, en parte, debido a su morfología de partícula porosa de carácter singular. Las partículas de polietileno de la presente
15 invención tienen típicamente un aspecto micro-globular característico. Las partículas tienen geometrías irregulares con características superficiales dispares. Las partículas tienen también características superficiales porosas. La morfología de la partícula porosa del polvo de polietileno es un factor significativo en su contribución a la elevada porosidad de los artículos moldeados preparados de acuerdo con la presente invención. Por contraste, muchos polietilenos de peso molecular elevado convencionales tienen una morfología de partícula relativamente esférica. Las partículas esféricas
20 tienen típicamente una forma elíptica con unas características superficiales relativamente uniformes.

La morfología del polímero se desarrolla a medida que crece la partícula. La fragmentación del catalizador puede determinar la morfología final de la partícula. El tamaño de las partículas del catalizador puede determinar también el tamaño de partícula del polímero. La partícula de polímero final es típicamente 10-50 veces más grande que la partícula
25 de catalizador original. Factores tales como el tamaño de partícula, la morfología de la partícula, la distribución del tamaño de partícula, y la densidad en masa son propiedades significativas del polvo debido a que ellas afectan a las características de porosidad de los artículos que se moldean a partir del polvo.

El Documento US-A-5.300.470 de *Cuffiani y colaboradores* describe catalizadores usados en la producción de polietileno de peso molecular elevado. *Cuffiani* advierte que la morfología de la partícula de polímero replica sustancialmente la de la partícula del catalizador, es decir, es una réplica morfológica. Y, la morfología del catalizador se puede controlar, por ejemplo, mediante precipitación de los componentes del catalizador de una fase líquida bajo
30 condiciones particulares. (*Cuffiani y colaboradores*, 1, líneas 45-60). El Documento EP-A-1124860 de *Ehlers y colaboradores*, mencionado anteriormente, describe catalizadores del tipo Ziegler usados en la producción de polietileno de peso molecular elevado y ultra elevado. El componente de catalizador sólido es el producto de reacción de tetracloruro de titanio y un alquil aluminio. La morfología del catalizador se controla a través de la velocidad de dosificación, la temperatura de reacción, la concentración y la relación de los productos de descomposición.
35

Se pueden añadir materiales adicionales al polvo de moldeo, dependiendo de las propiedades deseadas para el artículo moldeado. Por ejemplo, puede ser deseable combinar el polvo de polietileno con carbono activado para las
40 aplicaciones de filtración. El polvo puede contener también aditivos tales como lubricantes, colorantes, pigmentos, antioxidantes, cargas, coadyuvantes de tratamiento, estabilizadores de la luz, agentes neutralizantes, agentes de anti-adherencia, o los semejantes. Preferiblemente, el polvo de moldeo consiste esencialmente de polímero de polietileno, de tal manera que los materiales adicionales no alteren las características básicas y nuevas del polvo, es decir, su flexibilidad de tratamiento y el ser adecuado para la conformación de artículos con una porosidad y resistencia mecánica superior.
45

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la formación de un artículo poroso. El procedimiento implica moldear una forma a partir de un polvo de moldeo que comprende partículas
50 de polímero de polietileno. El polímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular modal única. De nuevo aquí, el peso molecular del polímero de polietileno está dentro del intervalo de 600.000 g/mol a 2.700.000 g/mol según se determina mediante ASTM. La distribución del tamaño de partícula del polímero de polietileno está dentro del intervalo de 5 μm a 1.000 μm . Las partículas de polímero tienen una densidad en masa del polvo en el intervalo de 0,10 a 0,30 g/cm³. Ventajosamente, el procedimiento proporciona una flexibilidad de tratamiento deseable para la producción de artículos con una excelente porosidad y resistencia.
55

Los artículos moldeados se pueden formar de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de sinterización libre que implica introducir el polvo de moldeo que comprende las partículas de polímero de polietileno bien en un espacio parcial o totalmente confinado, por ejemplo en un molde, y someter el polvo de moldeo a un calor suficiente para dar lugar a que las partículas de polietileno se ablanden, se expandan y se pongan en contacto unas con otras. Los procedimientos adecuados incluyen el moldeo por compresión y la colada. El molde puede estar hecho de acero, aluminio u otros metales.
60

Los procedimientos de sinterización se conocen bien en la técnica. El molde se calienta a la temperatura de sinterización, la cual variará dependiendo de las circunstancias individuales. En una realización, esta temperatura está en el intervalo de 100°C a 300°C. La temperatura de sinterización puede estar también dentro de los intervalos siguientes: 140°C a 300°C y 140°C a 240°C. El molde se calienta típicamente en un horno de convección, prensa hidráulica o en calentadores de infrarrojo. El tiempo de calentamiento variará dependiendo de la masa del molde y de la geometría del
65

ES 2 331 654 T3

artículo moldeado. El tiempo de calentamiento típico estará en el intervalo de 5 a 300 minutos. En realizaciones más particulares, el tiempo de calentamiento puede estar en el intervalo de 25 minutos a 100 minutos. El molde se puede hacer también vibrar para asegurar una distribución uniforme del polvo. Como se advierte por *Goethel y colaboradores*, las temperaturas más elevadas producen generalmente artículos moldeados que tienen densidades más elevadas y son más duros. También, la resistencia del artículo moldeado está correlacionada con la duración del tiempo de calentamiento. Las temperaturas y los tiempos de calentamiento óptimos dependen del peso molecular del polímero.

Se puede aplicar, si se desea, una presión de moldeo. En los casos que requieren un ajuste de la porosidad, se puede aplicar al polvo una presión proporcional baja. El hecho de someter las partículas a presión da lugar a que las mismas se reagrupen y se deformen en los puntos de contacto hasta que el material está comprimido. Los polvos de moldeo de la presente invención, sin embargo, están preferiblemente sin compactar bien antes o durante el procedimiento de sinterización. Generalmente, un polvo que está compactado dará lugar a artículos con porosidades más bajas.

Durante la sinterización, la superficie de las partículas de polímero individuales se funde en sus puntos de contacto formando una estructura porosa. Las partículas de polímero se coalescen juntas en los puntos de contacto debido a la difusión de las cadenas del polímero a través de la interfase de las partículas. La interfase desaparece finalmente y se desarrolla la resistencia mecánica en la interfase. Posteriormente, el molde se enfría y se separa el artículo poroso. La etapa de enfriamiento se puede efectuar mediante medios convencionales, por ejemplo ella se puede efectuar mediante soplar aire más allá del artículo o del molde, o mediante poner el molde en contacto con un fluido frío. Al enfriar, el polietileno típicamente experimenta una reducción en el volumen de la masa. Esto se denomina comúnmente como "contracción". Un grado elevado de contracción no es deseable ya que ello puede dar lugar a una distorsión de la forma en el producto final.

Ventajosamente, las piezas preparadas de acuerdo con el procedimiento de la invención y con el polvo de polietileno del intervalo de peso molecular descrito tienen una resistencia y porosidad mejoradas con respecto a otros grados de HMW-PE y UHMW-PE. El polvo de moldeo de polietileno de la invención proporciona una excelente flexibilidad de tratamiento y una baja caída de presión, y una elevada porosidad a través de una reducción de la porosidad mucho más baja que los HDPE y LDPE estándar. Los artículos obtenidos de acuerdo con la invención que se reivindica tienen una porosidad excepcionalmente elevada, una excelente uniformidad de la porosidad, y una buena resistencia para las aplicaciones porosas y de filtración porosa. Otras aplicaciones incluyen la amortiguación del sonido, como mecha trenzada absorbente, láminas o membranas de fluidización, equipo analítico, purga a la atmósfera y aireación. El polvo de moldeo de la presente invención es particularmente adecuado para la formación de filtros de aire y de líquidos sinterizados.

En las Figuras 1-3 se pueden ver un elemento poroso para un filtro de fluidos de acuerdo con la presente invención. La Figura 1 ilustra un elemento de filtro 10 como se ve en la dirección de la vista de una primera pared lateral porosa 12. Más estrechas, las segundas paredes laterales porosas 14 se unen lateralmente con las primeras paredes laterales 12 unas con otras de tal manera que forman una estructura semejante a una caja. Las paredes laterales porosas del elemento de filtro 10 están sinterizadas a partir del polvo de moldeo de la presente invención. Un tabique 16 separa un lado del gas sin filtrar 18 de un lado del gas filtrado 20. Cuando el filtro está en operación, el medio a ser filtrado se succiona a través de una abertura, no mostrada, y fluye desde el lado del gas sin filtrar 18 a través de las paredes laterales porosas 12, 14 dentro del interior hueco del elemento de filtro 10. Las partículas sólidas a separar del medio se retienen sobre la superficie del elemento de filtro 10 y se puede limpiar periódicamente. En referencia a la Figura 2, el medio se succiona después a través de un paso de flujo 22 en el cabezal 24 al lado del gas limpio 20. Desde allí él se descarga a través de una abertura, no mostrada, a la parte exterior del aparato. El espacio 26 entre las paredes laterales 12, continúa en el paso del flujo 22 y se extiende a través del cabezal 24 al lado de gas limpio 20. La Figura 3 ilustra dos primeras paredes laterales 12 y una segunda pared lateral, estrecha, 14. Se puede apreciar que el elemento de filtro 10 comprende dos mitades 28 y 30 acopladas a lo largo de su eje longitudinal 32. Las mitades están también conectadas a lo largo de las partes de la pared 34 y 36, creando de este modo celdas individuales e incrementando la resistencia del elemento de filtro entero 10. Un tratamiento adicional de los elementos de filtro sinterizados se puede encontrar en el Documento US-A-6.331.197, de *Herding y colaboradores*.

Filtros sinterizados adicionales se pueden ver en la Patente de Estados Unidos N° 6.770.736 y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos en tramitación N° de Serie 10/-855.749, la cual describe filtros de carbono activado que usan polietileno de peso molecular elevado como un aglomerante. La unidad de filtro se produce mediante la mezcla de carbono activado finamente dividido con el polietileno y el moldeo del polvo mediante sinterización termoplástica.

Procedimientos

En los ejemplos siguientes, se preparó polvo de moldeo de polietileno usando un catalizador de Ziegler-Natta.

Preparación del catalizador

El catalizador se prepara en un reactor de 600 l que usa 13 mol de isoprenil aluminio en 252 litros de Exxol D30 (Exxon grado disolvente). Se alimentó tetracloruro de titanio (3000 mol/l) dentro de un período de 180 segundos a una temperatura de partida de 10-15°C. La relación final de Ti:Al era de 0,78. La agitación se paró después de 2 horas de la reacción posterior a 25°C. La capa superior de disolvente se separó después de 15 horas. El componente sólido del catalizador se usó para la polimerización después de diluir con 200 litros de Exxol D30.

ES 2 331 654 T3

Polimerización

La polimerización se efectuó en un procedimiento en continuo de una única etapa. Se usó como disolvente Exxol D30. El volumen del reactor era de 40 litros, la temperatura de reacción de 85°C a una presión parcial de etileno en el intervalo de 0,11 MPa a 0,2 MPa.

Preparación del polvo de polímero

El polvo de polímero se separó del disolvente el cual se eliminó a través de una destilación por arrastre con vapor de agua. El polvo que se obtiene se secó en un lecho fluidizado bajo nitrógeno. Se añadió 500 ppm de estearato de Ca como un agente de barrido de ácido y se mezcló en un mezclador Henschel con el fin de destruir los aglomerados.

Las muestras sinterizadas se prepararon de acuerdo con el procedimiento siguiente:

Las muestras de ensayo porosas se prepararon mediante la formación de placas porosas con un diámetro de 140 mm y un espesor de 6,0-6,5 mm en un molde adecuado. El molde se llenó con el polvo de polímero y los lados se roscaron para depositar el polvo de manera uniforme y para mejorar su envasado. La parte superior del molde se niveló, el molde se cubrió y se colocó en un horno de convección. La temperatura y el tiempo de sinterización se muestran en las tablas para cada ejemplo y muestra. A continuación el molde se separó de la prensa y se enfrió rápidamente. La muestra se separó del molde y se permitió enfriar al aire durante 40 minutos.

La resistencia a la flexión característica de un polvo se determina mediante la preparación de un disco de 140 mm de diámetro que tiene un espesor de aproximadamente 6,25 mm por la vía del procedimiento anterior, sinterización de la pieza durante aproximadamente 25 minutos a 220°C, y medir la resistencia a la tracción del disco de acuerdo con DIN ISO 178.

La contracción (en %) se define como el diámetro de la placa porosa con referencia al diámetro del molde.

El polvo de polímero y las placas porosas se analizaron para determinar diversas propiedades de acuerdo con los procedimientos siguientes:

<u>Propiedad</u>	<u>Método</u>
Peso molecular	ASTM D-4020
Tamaño medio de partícula	Dispersión con láser ¹
Densidad en masa	DIN 53 466
Tamaño medio de poro	DIN ISO 4003
Porosidad	DIN 66133 ²
Resistencia a la flexión	DIN ISO 178 ³
Caída de presión	Internal ⁴

¹ Helos, Sympatec con Rodos SR

² Porosímetro de Hg, AutoPore IV Series 9500, Micromeretics

³ Máquina de Ensayo Universal 10T Tipo UTS (UTS Testsysteme GmbH)

⁴ Placa porosa con diámetro: 140 mm, espesor: 6,2-6,5 mm; flujo de aire: 7,5 m³/h

ES 2 331 654 T3

Las propiedades de los polvos ensayados se resumen en la Tabla 1. Las condiciones de sinterización y las propiedades de las piezas porosas se resumen en las Tablas 2-5.

5

TABLA 1

10

Ejemplo	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	Tamaño medio de partícula (μm)	Tamaño medio de poro (μm)	Porosidad (%)	Densidad en masa del polvo (g/m ³)
Polímero 1	1,3	108	30	69	0,22
Compuesto A	3,12	125	30	71	0,22
Compuesto B	0,3	102	28	71	0,21
Compuesto C	1,10	133	40	49	0,45

15

20

Ejemplos 1-5

25

Se produjeron placas porosas mediante el procedimiento de sinterización libre al que se ha hecho referencia anteriormente a partir de los polvos de polietileno del Polímero 1. El polvo de polietileno se introdujo dentro de un molde, y el molde se calentó de acuerdo con la temperatura listada en la Tabla 2, a continuación. El molde se mantuvo a la temperatura durante el tiempo indicado. La contracción del polvo se indica en la tabla a continuación, así como también los resultados de la porosidad del filtro, la resistencia del filtro, y la caída de presión.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2 Propiedades de la pieza moldeada

Ejemplo	Polímero	$M_n \times 10^6$ (g/mol)	Temperatura (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Contracción %	Porosidad %	Tamaño medio de poro (μm)	Resistencia a la flexión (MPa)	Caída de presión (mbar)
1	1	1,3	220	25	3,5	69	58	1,27	4
2	1	1,3	220	30	3,5	68	54	1,15	4
3	1	1,3	220	35	3,5	71	63	1,13	4
4	1	1,3	240	25	3,5	68	69	1,14	4
5	1	1,3	260	25	3,5	63	69	1,10	5

Ejemplos comparativos

Las piezas sinterizadas se prepararon también a partir de los polvos de polietileno A, B y C. Estas muestras representan diferentes morfología y peso molecular del polvo. Estos artículos se prepararon y se ensayaron de acuerdo con los mismos procedimientos que en los Ejemplos 1-5.

Tabla 3

Ejemplo	Polímero	$M_w \times 10^6$ (g/mol)	Temperatura (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Contracción %	Porosidad %	Tamaño medio de poro (μm)	Resistencia a la flexión (MPa)	Caída de presión (mbar)
<u>A1</u>	A	3,12	220	25	3,5	66	51	0,57	5
<u>A2</u>	A	3,12	220	30	3,5	70	53	0,63	6
<u>A3</u>	A	3,12	220	35	3,5	66	43	0,64	6
<u>A4</u>	A	3,12	240	25	3,2	67	40	0,55	4
<u>A5</u>	A	3,12	260	25	3,5	63	38	1,10	5

Tabla 4

Ejemplo	Polímero	$M_w \times 10^6$ (g/mol.)	Temperatura (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Contracción %	Porosidad %	Tamaño medio de poro (μm)	Resistencia a la flexión (MPa)	Caída de presión (mbar)
<u>B1</u>	B	0,3	150	30	Polvo compactado, sin integridad mecánica				
<u>B2</u>	B	0,3	150	40	Superficie lisa, sin polvo sinterizado en el centro				
<u>B3</u>	B	0,3	150	45	5,3	ND	ND	ND	30
<u>B4</u>	B	0,3	150	50	5,3	ND	ND	ND	250
<u>B5</u>	B	0,3	150	60	Placa sólida sin porosidad				

Tabla 5

Ejemplo	Polímero	$M_n \times 10^6$ (g/mol)	Temperatura (°C)	Tiempo de sinterización (min)	Contracción %	Porosidad %	Tamaño medio de poro (μm)	Resistencia a la flexión (MPa)	Caida de presión (mbar)
C1	C	1,10	220	25	4,0	40	38	4,7	13
C2	C	1,10	220	30	4,2	43	40	4,5	13
C3	C	1,10	220	35	4,3	41	39	4,5	14
C4	C	1,10	240	25	4,1	42	40	4,5	13
C5	C	1,10	260	25	4,1	43	41	4,5	15

ES 2 331 654 T3

Como se puede ver de la comparación de las Tablas 2-5, el polvo de moldeo de polietileno de la presente invención exhibe unas excelentes características de porosidad mientras que todavía mantiene una buena resistencia mecánica. Los artículos porosos preparados a partir de los polímeros comparativos exhibieron una resistencia a la flexión más baja, caídas de presión más elevadas y así sucesivamente como se aprecia a partir de los datos.

5

Realizaciones alternativas

En general, la presente invención proporciona un nuevo y mejorado polvo de moldeo que comprende partículas de polímero de polietileno. Específicamente, el polímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular modal única, y un peso molecular, ampliamente, dentro del intervalo de 600.000 a 3.000.000 g/mol según se determina mediante ASTM. La distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero de polietileno está dentro del intervalo de 5 μm a 1.000 μm , y las partículas de polímero tienen una densidad en masa del polvo en el intervalo de 0,10 a 0,35 g/cm³. En los casos en los que el peso molecular excede de 2.500.000, el polvo exhibe una resistencia a la flexión característica de al menos 0,7 MPa.

15

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la formación de un artículo poroso. El procedimiento implica moldear una forma a partir de un polvo de moldeo que comprende partículas de polímero de polietileno. El polímero de polietileno tiene una distribución de peso molecular modal única. El peso molecular del polímero de polietileno está, ampliamente, dentro del intervalo de 600.000 a 3.000.000 g/mol según se determina mediante ASTM. La distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero de polietileno está dentro del intervalo de 5 μm a 1.000 μm . Las partículas de polímero tienen una densidad en masa del polvo en el intervalo de 0,10 a 0,35 g/cm³. Ventajosamente, el procedimiento proporciona una flexibilidad de tratamiento deseable para la producción de artículos con una excelente porosidad y resistencia. En los casos en los que el peso molecular excede de 2.500.000, el polvo exhibe una resistencia a la flexión característica de al menos 0,7 MPa.

25

De acuerdo con realizaciones más particulares de la invención, el peso molecular del polímero de polietileno puede estar dentro de cualquiera de los intervalos de peso molecular siguientes según se determinan mediante ASTM: desde 1.000.000 g/mol a 2.600.000 g/mol; y desde 1.000.000 g/mol a 1.500.000 g/mol. En realizaciones posteriores de la invención, la densidad en masa del polvo puede estar en el intervalo desde 0,15 a 0,30 g/cm³ ó en el intervalo desde 0,20 a 0,28 g/cm³.

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 331 654 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un polvo de moldeo que comprende un polímero de polietileno, en el que el polímero de polietileno tiene un peso molecular en el intervalo desde 600.000 g/mol a 2.700.000 g/mol según se determina mediante ASTM 4020, un tamaño medio de partícula en el intervalo desde 5 μm a 1.000 μm , y una densidad en masa del polvo en el intervalo desde 0,10 a 0,30 g/cm³, y en el que el polvo exhibe una resistencia a la flexión característica de al menos 0,7 MPa según se determina en la forma de un disco de 140 mm de diámetro que tiene un espesor de 6,25 mm por vía del procedimiento anterior, sinterizar la pieza durante 25 minutos a 220°C, y medir la resistencia a la flexión del disco de acuerdo con DIN ISO 178.

10 2. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de polietileno tiene un peso molecular en el intervalo desde 750.000 g/mol a 2.400.000 g/mol.

15 3. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de polietileno tiene una densidad en masa del polvo en el intervalo desde 0,12 a 0,26 g/cm³.

20 4. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo exhibe una resistencia a la flexión característica de al menos 0,9 MPa.

25 5. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de polietileno tiene un peso molecular dentro del intervalo desde 1.000.000 g/mol a 2.600.000 g/mol según se determina mediante ASTM 4020; un tamaño medio de partícula en el intervalo desde 5 μm a 800 μm ; y una densidad en masa del polvo en el intervalo desde 0,12 a 0,29 g/cm³.

30 6. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el polímero de polietileno tiene un peso molecular dentro del intervalo desde 1.000.000 g/mol a 1.800.000 g/mol según se determina mediante ASTM 4020.

35 7. El polvo de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tamaño medio de partícula está en el intervalo desde 10 μm a 200 μm .

40 8. Un procedimiento para formar un artículo poroso que comprende:

- (a) proporcionar el polvo de moldeo según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
- (b) formar el polvo de moldeo en una forma deseada;
- (c) calentar la forma a una temperatura de 140°C a 300°C durante un período de tiempo suficiente para permitir que el polímero de polietileno se expanda y se ablande, manteniendo opcionalmente la forma bajo presión; y
- (d) después de esto enfriar el artículo poroso.

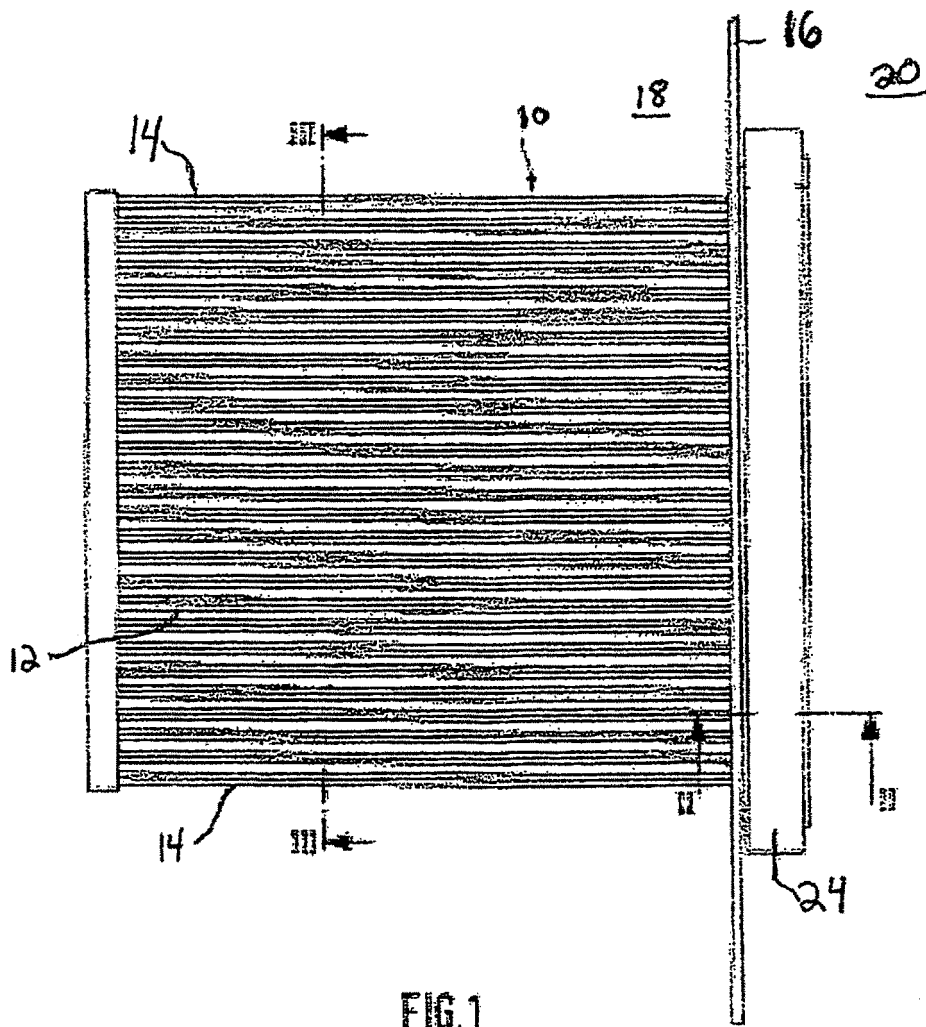
45 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la temperatura está en el intervalo desde 150°C a 280°C.

50 10. Un artículo poroso obtenible a partir del polvo de moldeo según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

55 11. El artículo poroso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo tiene un tamaño medio de poro desde 5 μm a 100 μm .

60 12. El artículo poroso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el artículo tiene una porosidad desde 30 por ciento a 85 por ciento.

65 13. Uso del polvo de moldeo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para moldear un artículo poroso.



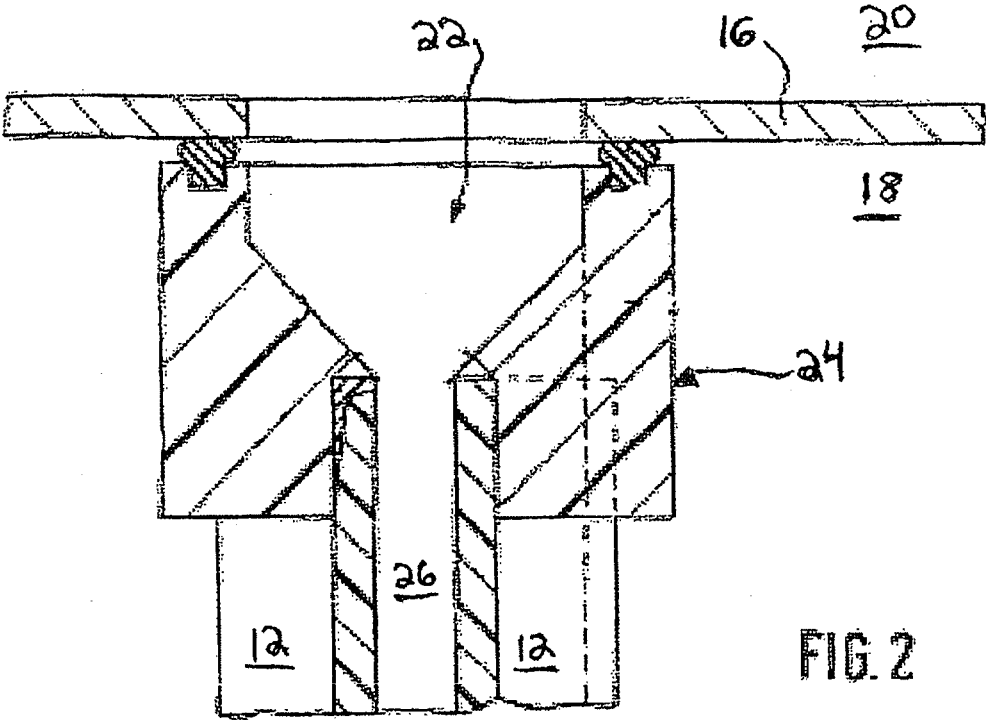


FIG. 2

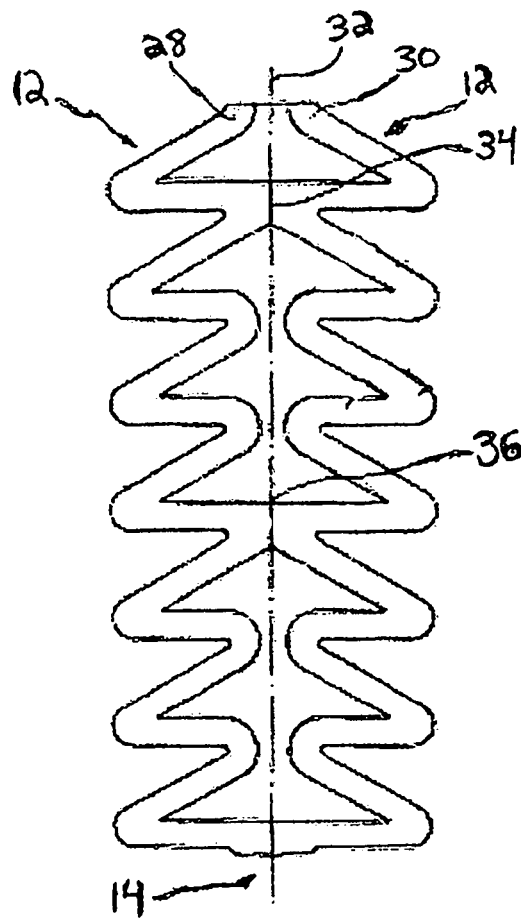


FIG.3