

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 380**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C09D 123/26 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2018** **PCT/EP2018/082319**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019** **WO19105851**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2018** **E 18804014 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3717523**

54 Título: **Proceso para modificar LDPE**

30 Prioridad:

28.11.2017 EP 17204010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2024

73 Titular/es:

NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

FRIJLINK, WILHELM KLAAS y
VAN DER SCHUUR, JAN MARTIJN

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 979 380 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

Proceso para modificar LDPE

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la modificación de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante extrusión reactiva.

Se sabe que se cambia la morfología y, en consecuencia, las propiedades reológicas del polietileno mediante extrusión reactiva en presencia de un peróxido orgánico. Esto conduce a mayores niveles de ramificación de cadenas largas y, por tanto, a una elasticidad en estado fundido mejorada y a una resistencia en estado fundido

- 10 mejorada.
- El documento US 2010/0076160, por ejemplo, divulga la extrusión reactiva del denominado "LDPE tubular" para aumentar el índice de ramificación de cadena larga. Asimismo, los documentos CN 102 863 670 y JP 2009/019112 divulgan la extrusión reactiva de LDPE para mejorar la resistencia en estado fundido y/o el índice de fluidez de la masa fundida.

- 15 El LDPE es polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,910-0,940 g/cm³ y se obtiene mediante polimerización por radicales libres de etileno a alta presión. Este proceso se realiza en un autoclave o en un reactor tubular. El LDPE elaborado mediante el proceso de reactor de autoclave ("LDPE de autoclave") tiene un número de ramificaciones mayor que el LDPE elaborado mediante el proceso de reactor tubular ("LDPE tubular"). Como resultado, el LDPE de autoclave tiene una mayor resistencia en estado fundido y es más fácil de procesar.

- 20 Los grados comerciales de LDPE de autoclave usados para aplicaciones de recubrimiento por extrusión habitualmente tienen un MFI (índice de fluidez) de al menos 4 g/10 min. Un MFI más bajo afecta negativamente a la procesabilidad del material.

La resistencia en estado fundido del LDPE de autoclave con MFI ≥ 4 g/10 min es generalmente de 8,0 cN o más; mientras que la resistencia en estado fundido del LDPE tubular con el mismo MFI es generalmente inferior a 8 cN.

- 25 Las resistencias en estado fundido por debajo de 8 cN generalmente conducen a un espesor de película no homogéneo del recubrimiento (alto estrechamiento "neck-in" y bajo estiramiento "drawdown").

Desafortunadamente, el proceso de autoclave tiene una tasa de conversión de monómero más baja, requiere mayores inversiones de capital y tiene una economía de escala más pobre que el proceso tubular. Por lo tanto, existe el deseo de aumentar la elasticidad en estado fundido y la resistencia en estado fundido del LDPE tubular

- 30 hasta o incluso más que la del LDPE de autoclave de MFI similar.

Se ha descubierto que esto es posible mediante extrusión reactiva en presencia de un peróxido orgánico.

Desafortunadamente, las películas obtenidas a partir de LDPE extruido reactivamente tienden a contener faltas de homogeneidad, los llamados geles. Son defectos visuales que transmiten la luz de forma diferente al resto del material. Dichos geles consisten en polietileno de peso molecular ultraalto, formado mediante reticulación. La

- 35 formación de gel conduce a propiedades estéticas inaceptables y a problemas en los procesos de impresión y laminación; tales como el desgarro de la película. Especialmente la laminación de películas coladas de LDPE sobre cartón, que se usa para mejorar las propiedades de barrera de, por ejemplo, envases de bebidas, puede sufrir roturas de la película en partículas de gel grandes (típicamente superiores a 600 µm).

Por lo tanto, existe el deseo de un proceso para extruir reactivamente LDPE que permita la fabricación de películas con homogeneidad mejorada, es decir, menos defectos visuales. Al mismo tiempo, las propiedades reológicas del polietileno resultante deberían ser aproximadamente iguales o mejores que las del LDPE de autoclave.

- 40

Ahora se ha descubierto que la formación de gel se puede reducir significativamente usando LDPE con un número bajo de insaturaciones, más en particular un número bajo de grupos vinilo terminales. Se logra una mejora aún mayor optimizando la temperatura y el tiempo de residencia en la extrusora para el peróxido específico usado.

- 45 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para obtener polietileno con un MFI (190 °C/2,16 kg) de al menos 4 g/10 min y una resistencia en estado fundido (190 °C) de al menos 8,0 cN, implicando dicho proceso la extrusión de polietileno de baja densidad (LDPE) con un MFI de al menos 5 g/10 min y un contenido de vinilo inferior a 0,25 grupos vinilo terminales por 1000 átomos de C (medido con RMN en solución de tetracloroetano deuterado) con 500-5.000 ppm, basándose en el peso de polietileno, de un peróxido orgánico, en donde el LDPE es LDPE

- 50 tubular.

El polietileno de baja densidad (LDPE) es polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,910-0,940 g/cm³ y que se obtiene mediante polimerización por radicales libres de etileno a alta presión. Además de etileno, dicho LDPE

se puede obtener usando hasta un 10 % en peso, preferentemente un 0-7 % en peso y más preferentemente un 0-5 % en peso (basándose en la cantidad total de monómeros) de comonómeros. Ejemplos de dichos comonómeros incluyen acetato de vinilo, alcohol vinílico, acrilatos, metacrilatos, acrilato de butilo, acrilato de etilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y α -olefinas C₃-C₁₀, tales como propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

- 5 El LDPE que se va a modificar de acuerdo con el proceso de la presente invención contiene menos de 0,25, preferentemente menos de 0,20, más preferentemente menos de 0,15, incluso más preferentemente menos de 0,10 y de la manera más preferente no más de 0,08 grupos vinilo terminales por 1000 átomos de C, medidos con RMN en una solución tetracloroetano deuterado (1,1,2,2-tetracloroetano-d₂).

- 10 Los tipos de insaturación que pueden estar presentes en el polietileno son grupos vinilo terminales (R-CH=CH₂), grupos vinilideno (RR'C=CH₂) y grupos cis- y trans-vinileno (RCH=CHR'). El contenido de vinilo terminal se puede determinar mediante ¹H-RMN como se describe en la sección experimental más adelante.

El LDPE con dicho contenido bajo de vinilo generalmente no se obtiene directamente de un proceso de polimerización de etileno. En cambio, el LDPE debe someterse a un tratamiento especial, tal como hidrogenación o hidroformilación (como se describe en el documento WO 2014/143507), para reducir el contenido de vinilo.

- 15 En una realización preferida, el LDPE se extruye a una temperatura máxima T, con un tiempo de residencia t_r, y en presencia de un peróxido orgánico con una semivida t_{1/2} a temperatura T (medida en monoclorobenceno), en donde t_r/t_{1/2} < 400.

La temperatura máxima durante la extrusión es la temperatura T. Si la extrusora contiene múltiples zonas con diferentes temperaturas, la temperatura T corresponde a la temperatura más alta que se aplica.

- 20 La temperatura máxima T varía preferentemente desde la temperatura de fusión del LDPE que se va a modificar hasta 240 °C, más preferentemente 180-220 °C, incluso más preferentemente 190-220 °C, de la manera más preferente 190-200 °C.

- 25 El tiempo de residencia en la extrusora (t_r) se define como 1,5 veces el tiempo de penetración (BTT), que se determina introduciendo uno o varios gránulos pigmentados en la boca de la extrusora y midiendo el tiempo necesario para que un polímero pigmentado fundido salga de la matriz de extrusora. El tiempo de residencia está preferentemente en el intervalo de 0,5-2 minutos. La proporción del tiempo de residencia y la semivida del peróxido a la temperatura T (t_r/t_{1/2}) es preferentemente inferior a 350, más preferentemente inferior a 300, incluso más preferentemente inferior a 250, incluso más preferentemente inferior a 200, incluso más preferentemente inferior a 150, y de la manera más preferente inferior a 100.

- 30 Como se ilustra en los ejemplos más adelante, proporciones más altas pueden aumentar la formación de gel. Sin estar ligado a ninguna teoría, se especula que dentro de la proporción preferida, se minimiza la transformación de radicales alquilo, formados después de la abstracción de H del LDPE por radicales peróxido, en radicales alilo. Los radicales alilo presentan un mayor riesgo de formación de gel que los radicales alquilo.

- 35 La proporción del tiempo de residencia y la semivida del peróxido a la temperatura T es preferentemente más de 1, más preferentemente al menos 5, incluso más preferentemente al menos 10 y de la manera más preferente al menos 15. Proporciones más bajas pueden dar lugar a peróxido residual en el polietileno.

La semivida del peróxido orgánico se determina mediante calorimetría diferencial de barrido-monitorización de la actividad térmica (DSC-TAM) de una solución 0,1 M del iniciador en monoclorobenceno, como es bien conocido en la técnica.

- 40 Los peróxidos orgánicos preferidos son monoperoxycarbonatos y peroxicetales con una semivida de 1 hora, medida con DSC-TAM como solución 0,1 M en monoclorobenceno, de 125 °C o inferior.

- 45 Los peróxidos particularmente preferidos incluyen: 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butilo, carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo y carbonato de terc-butilperoxiisopropilo.

El LDPE que se va a modificar mediante el proceso de la presente invención es LDPE tubular. El LDPE tubular es polietileno elaborado mediante polimerización por radicales libres en un proceso tubular de alta presión. El proceso de acuerdo con la invención puede modificar dicho LDPE tubular en un LDPE con la calidad del LDPE de autoclave o incluso mejor (en términos de resistencia en estado fundido).

- 50 Preferentemente, el LDPE que se va a modificar tiene una densidad dentro del intervalo de 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³, más preferentemente de 0,918 g/cm³ a 0,932 g/cm³. La densidad se puede medir de acuerdo con la norma ISO 1183/A.

El LDPE que se va a modificar tiene un índice de fluidez de fusión (MFI), medido a 190 °C y con una carga de 2,16

kg, de al menos 5 g/10 minutos, preferentemente 5-100 g/10 minutos, más preferentemente 5-60 g/10 minutos, incluso más preferentemente 8-60 g/10 minutos, incluso más preferentemente 10-60 g/10 minutos, y de la manera más preferente 10-40 g/10 minutos.

- 5 El LDPE que se va a modificar tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos 100.000 g/mol. Se prefieren dichos pesos moleculares para obtener la resistencia en estado fundido deseada. El M_w se puede determinar con cromatografía de exclusión por tamaño a alta temperatura (HT-SEC) como se describe en la sección experimental más adelante.

- 10 El peróxido orgánico se puede añadir al LDPE fundido en la extrusora, por ejemplo, mediante inyección de peróxido líquido o mediante alimentación lateral de peróxido mezclado en (LD)PE usando una extrusora lateral. Como alternativa, el LDPE sólido (por ejemplo, microgránulos, polvo o materiales picados) se puede impregnar con peróxido orgánico antes de la extrusión. El peróxido se puede añadir por separado a la tolva de la extrusora rociando o goteando el peróxido líquido o la formulación de peróxido líquido sobre el polietileno.

- 15 El peróxido orgánico puede introducirse como tal, incorporarse en una mezcla madre (LDPE) o en un vehículo inorgánico sólido (por ejemplo, sílice o caolín), o disolverse o diluirse en un flemador. Flemadores adecuados incluyen disolventes de hidrocarburos lineales y ramificados, tales como isododecano, tetradecano, tridecano, Exxsol® D80, Exxsol® D100, Exxsol® D100S, Soltrol® 145, Soltrol® 170, Varsol® 80, Varsol® 110, Shellsol® D100, Shellsol® D70, Halpasol® i 235/265, Isopar® M, Isopar® L, Isopar® H, Spirdane® D60 y Exxsol D60.

- 20 Si se desea, por ejemplo para aumentar la facilidad de dosificación, el peróxido orgánico se puede diluir aún más con un disolvente. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen los flemadores enumerados anteriormente u otros disolventes comunes, como tolueno, pentano, acetona o isopropanol.

El peróxido orgánico se usa en una cantidad dentro del intervalo de 500-5.000 ppm, más preferentemente de 600-4.000 ppm, incluso más preferentemente de 700-3.000 ppm y de la manera más preferente de 700-2.500 ppm, basándose en el peso de LDPE y calculado como peróxido puro.

- 25 Cantidades significativamente superiores a 5.000 ppm pueden dar como resultado polietileno reticulado en lugar de polietileno ramificado de cadena larga. Evidentemente no se desea una reticulación (formación de gel).

La reacción del polietileno con el peróxido orgánico se realiza preferentemente en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno).

La reacción se realiza preferentemente en ausencia de compuestos adicionales que contengan insaturaciones, ya que su presencia aumentaría la formación de gel.

- 30 El polietileno modificado resultante del proceso de la presente invención tiene un MFI de al menos 4 g/10 minutos, preferentemente en el intervalo de 4-15 g/10 minutos, y una resistencia en estado fundido de al menos 8 cN.

Este polietileno modificado tiene muchas aplicaciones. Se puede usar en películas extruidas, incluidas películas sopladas y películas coladas. También puede estar espumado y/o termoformado. El polietileno modificado también se puede usar en moldeo, incluido el moldeo por soplado.

- 35 Más importante aún, se puede usar en recubrimiento por extrusión.

EJEMPLOS

Determinación del contenido de vinilo terminal

- 40 Se transfirieron 50 mg de la muestra de polietileno (material en polvo o picado) junto con 1 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) a un tubo de RMN de 5 mm. El tubo de RMN se purgó con nitrógeno gaseoso y se cerró. El tubo se colocó en un horno a 120 °C para disolver el polietileno. Después de obtener una solución transparente, el tubo de RMN se colocó en el espectrómetro de RMN (espectrómetro de RMN Avance-IIIHD de Bruker con una frecuencia de resonancia de protones de 400 MHz usando una sonda BBFO^{plus} de 5 mm).

- 45 Los espectros se registraron a 120 °C. Se empleó excitación estándar de pulso único utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 2,5 segundos y una rotación de la muestra de 20 Hz. Se adquirieron un total de 750 transitorios por espectro. Todos los cambios químicos notificados se referenciaron internamente a la señal resultante del disolvente protonado residual (TCE) a 5,98 ppm. Las señales características y las estructuras químicas presentes se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Grupo	Estructura	Región de desplazamiento químico de ^1H	nH
Cadena principal	$-(\text{CH}_2)_n-$	0,50-2,80	2
Vinilo	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	4,95 - 5,05	2
Vinilideno	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	4,70 - 4,85	2
Cis/trans vinileno	$\text{RCH}=\text{CHR}'$	5,30 - 5,55	2

La cantidad de cada grupo insaturado (= Ninsat) se cuantificó usando la integral (= Iinsat) del grupo que representa el número de sitios informadores por grupo funcional (= nH):

$$5 \quad \text{Ninsat} = \text{Iinsat} / \text{nH} \quad (\text{Ninsat} = \text{Nvinilideno}, \text{Nvinilo} \text{ o } \text{Ncis/trans})$$

El contenido de grupos insaturados (Uinsat) se calculó como la fracción del grupo insaturado con respecto al número total de carbonos presentes.

$$\text{Uinsat} = \text{Ninsat} / \text{Ctotal}$$

10 La cantidad total de carbono (Ctotal) se calculó a partir de la integral alifática global entre 2,80 y 0,50 ppm, teniendo en cuenta el número de núcleos informadores y compensando los sitios relacionados con la insaturación no incluidos en esta región.

$$\text{Ctotal} = (1/2 * \text{Ialifática} + \text{Nvinilideno} + \text{Nvinilo} + \text{Ncis/trans})$$

Ejemplo 1

Polietilenos usados

15 Usando la técnica de RMN descrita anteriormente, se analizó el grado de insaturación de dos LDPE comerciales. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2

Código de muestra	Contenido de insaturación / 1000C		
	Vinilideno	Vinilo	Cis/trans-vinileno
LDPE-A (Sabic) MFI=22	0,09	0,29	0,06
LDPE-B (ExxonMobil) MFI=19	0,11	0,05	0,03

Descripción general del proceso

20 Como tales se usaron materiales de polietileno de baja densidad (LDPE) que estaban disponibles en el mercado en forma de polvo (es decir, microgránulos molidos). En caso de que sólo estuvieran disponibles en el mercado microgránulos, los microgránulos se picaron mediante un picador Colortronic equipado con un tamiz de 3 mm.

25 Los peróxidos, 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Trigonox® 29 ex-AkzoNobel) y carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (Trigonox® 117 ex-AkzoNobel), se disolvieron en 30 ml de pentano y se formularon sobre 1300 gramos de LDPE en polvo o picado. Se dejó evaporar el pentano en una campana extractora durante aprox. 4 horas y se mezclaron los compuestos de LDPE/peróxido.

Los compuestos se extruyeron en un sistema Haake PolyLab OS RheoDrive 7 equipado con una extrusora Haake Rheomex OS PTW16 (doble tornillo co-rotativo, L/D=40), de Thermo Scientific, usando los siguientes ajustes:

- Se probaron tres perfiles de temperatura: véase la tabla 3
- 30 • Velocidad del tornillo: 150 rpm
- Rendimiento: 1,5 kg/h, dosificado mediante un alimentador de tornillo gravimétrico Brabender tipo DDW-MD2-DSR28-10

- El nitrógeno se purgó en la tolva (3,5 l/min) y en la matriz circular (9 l/min).
- Tiempo de residencia: 87 s
- Se usó una configuración de tornillo con dos secciones de amasado: en las zonas 2-3 y 6-7, con un elemento izquierdo (es decir, inverso) al final de cada sección de amasado.

5 La tabla 3 presenta los diferentes perfiles de temperatura usados para los experimentos en la extrusora PTW16.

Tabla 3

Perfiles en T	Tolva	Zona									Matriz
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
180 °C	30	90	140	180	180	180	180	180	180	180	180
200 °C	30	90	140	180	200	200	200	200	200	200	200
220 °C	30	90	140	180	220	220	220	220	220	220	220

La barra extruida se condujo a través de un baño de agua para su enfriamiento y se granuló mediante un granulador automático.

10 Los gránulos obtenidos se secaron durante la noche en un horno de circulación a 50 °C.

Preparación de películas coladas y medición del recuento de gel

La película colada se preparó extruyendo los gránulos obtenidos en una extrusora de un solo tornillo Dr. Collin Teach-Line E20T, equipada con una cámara Dr. Collin Teach-Line CR144T y CCD (dispositivo acoplado cargado) para la preparación de la película colada y la evaluación del gel. Se usaron los siguientes ajustes:

- Perfil de temperatura: 110-140-160-170-170 °C para zonas 1 a 5
 - Velocidad del tornillo: 50 rpm
 - Matriz hendida aprox. 8 cm, ancho de hendidura 0,5 mm, espacio entre la matriz y el rollo aprox. 4 cm
 - Los rollos se enfriaron con agua a una temperatura de 25 °C.
 - Espesor de película de películas coladas obtenidas: 50 µm
- 20
- Evaluación del recuento de gel en diferentes intervalos de tamaño: <300 µm, 300-450 µm, 450-600 µm y >600 µm
 - Área de recuento de gel: película de 1 m²

Índice de fluidez

25 El índice de fluidez (MFI) se midió con un Goettfert Melt Indexer MI-3 de acuerdo con la norma ISO 1133 (190 °C/2,16 kg de carga). El MFI se expresa en g/10 min.

Resistencia en estado fundido

La resistencia en estado fundido (MS) se midió (en cN) con un Goettfert Rheograph 20 (reómetro capilar) en combinación con un Goettfert Rheotens 71.97, de acuerdo con las instrucciones del fabricante usando la siguiente configuración y ajustes: Rheograph:

- 30
- Temperatura: 190 °C
 - Tiempo de fusión: 10 minutos
 - Matriz: capilar, longitud 30 mm, diámetro 2 mm
 - Cámara del cilindro y pistón: diámetro 15 mm
 - Velocidad del pistón: 0,32 mm/s, correspondiente a una velocidad de cizallamiento de 72 s⁻¹

- Velocidad de hebra de masa fundida (al inicio): 20 mm/s

Rheotens:

- Aceleración de las ruedas (hebra): 10 mm/s²
- Distancia del cilindro a la mitad de la rueda: 100 mm

- 5
- Longitud de la hebra: 70 mm

Peso molecular

Los pesos moleculares de las muestras de LDPE se determinaron mediante cromatografía de exclusión por tamaño a alta temperatura (HT-SEC) a 150 °C. El sistema de detección triple se calibró usando estándar de poliestireno 96K (Polymer Laboratories, Mw/Mn = 1,03) en 1,2,4-triclorobenceno a 150 °C.

- 10
- Cada muestra se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (que contenía 300 ppm de BHT), calentando a 160 °C en una atmósfera de nitrógeno, durante cuatro horas.

Se usó un sistema Malvern Viscotek HT-GPC equipado con detector RI, detector de dispersión de luz LALS y RALS y viscosímetro.

Columnas: Una columna protectora PL Gel Olexis, 50 x 7,5 mm, tamaño de partícula de 13 µm, seguida de tres columnas PL Gel Olexis de 300 x 7,5 mm (tamaño de partícula de 13 µm)

Fase móvil: 1,2,4-triclorobenceno (Sigma-Aldrich, ReagentPlus, ≥ 99 %),

destilado, se añadieron 300 ppm de BHT y el eluyente se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,2 µm.

Flujo: 1 ml/min

Concentración de muestra: 3 mg/ml

Temperatura: Automuestreador y calentador de línea de inyector a 160 °C, y horno de columna/detector a 150 °C

Volumen de inyección: 200 µl

Procesamiento de datos: OmniseC™v4.61

Dn/dc para PE: 0,105

- 15
- Los pesos moleculares de las muestras, es decir, los pesos moleculares promedio en número (Mn), promedio en peso (Mw) y promedio z (Mz), se calcularon a partir de la detección por dispersión de luz (LS).

Resultados

La tabla 4 presenta los resultados obtenidos para los diferentes materiales de LDPE, peróxidos y perfiles de temperatura.

- 20
- En la tabla 5, se dan los pesos moleculares de los diferentes materiales de LDPE y la polidispersidad se calcula como M_w/M_n y M_z/M_w . Se observa que cuanto mayor es M_z/M_w , más adelgazamiento por cizallamiento es el polímero y menos entrada de energía se requiere para obtener el mismo rendimiento de la extrusora.

- 25
- Los LDPE vírgenes usados tenían casi el mismo MFI inicial (intervalo 19-22) y diferían principalmente en su contenido de vinilo terminal. Dado que cada aplicación de polietileno requiere un MFI específico, es importante alcanzar MFI similares después de la extrusión. Para lograr esto, se requirieron diferentes cantidades de peróxido para cada grado de LDPE. El LDPE con bajo contenido de vinilo requería mayores cantidades de peróxido.

Tabla 4

	Peróxido y conc.	Perfil de T (°C)	t _r /t _{1/2}	Recuento de gel >600 μm (por 1 m ²)	MFI a 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	Resistencia en estado fundido a 190 °C (cN)
LDPE-B (=ExxonMobil LD600BA) - contenido de vinilo terminal: 0,05/1000C						
virgen	ninguno	ninguno		20	19,0	
extruido en blanco	Ninguno	180		45	19,4	
		200		26	19,3	
		220		24	18,8	
modificado	0,24 % de Trigonox 29	180	19	35	8,0	10,9 - 11,3
		200	79	32	8,3	10,5-11,0
		220	290	57	8,4	10,2-10,4
modificado	0,15 % de Trigonox 117	180	16	84	7,7	12,5 - 14
		200	90	41	8,1	12,0-13,0
		220	435	188	8,3	n.m.*
LDPE-A (=Sabic 1922z500) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,29/1000C)						
virgen	ninguno	ninguno		11		
extruido en blanco	ninguno	220		27	22,3	
modificado	0,16 % de Trigonox 29	180	19	232	8,0	6,0 - 6,3
		220	290	596	8,7	n.m.
LDPE de Autoclave						
LDPE de AC (=Ineos 19N430)					7,5	9,0
*n.m. = no medido						

La tabla 4 muestra que la extrusión reactiva de un polietileno con un bajo contenido de vinilo terminal conduce a valores de resistencia en estado fundido superiores a los del LDPE de autoclave, mientras que la extrusión reactiva de polietileno con un alto contenido de vinilo terminal dio valores de resistencia en estado fundido más bajos.

El polietileno obtenido mediante el proceso de la presente invención mostró una formación de gel en la película colada cercana a, o sólo un poco mayor que, la del material virgen y del mismo LDPE extruido sin peróxido. En la tabla 4, esto se muestra para partículas de gel >600 µm (que son las partículas más críticas, por ejemplo, para el recubrimiento por extrusión), pero se observó el mismo efecto para partículas de gel más pequeñas.

Un mayor contenido de vinilo terminal dio como resultado un LDPE modificado con un recuento de gel (extremadamente) alto.

Tabla 5

	Peróxido y conc.	Perfil de T (°C)	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw	
LDPE-B (=ExxonMobil LD600BA) - contenido de vinilo terminal: 0,05/1000C								
virgen	ninguno	ninguno	11	118	426	11,2	3,6	
extruido en blanco	ninguno	180	12	112	385	9,3	3,4	
		200	11	114	444	10,4	3,9	
		220	12	112	396	9,3	3,5	
modificado	0,24 % de Trigonox 29	180	17	196	1.053	11,5	5,4	
		200	16	192	969	12,0	5,0	
		220	16	191	952	11,9	5,0	
modificado	0,15 % de Trigonox 117	180	15	213	1.216	14,2	5,7	
		200	12	199	1.185	16,6	6,0	
		220	14	209	1.136	14,9	5,4	
LDPE-A (=Sabic 1922z500) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,29/1000C)								
virgen	ninguno	ninguno	10	77	226	7,8	2,9	
modificado	0,16 % de Trigonox 29	180	13	118	476	9,1	4,0	
		220	11	113	438	10,3	3,9	
LDPE de autoclave								
LDPE de AC (=Ineos 19N430)				14	251	1.618	17,9	6,4

Ejemplo 2

5 Se repitió el ejemplo 1, excepto por (i) la naturaleza de los LDPE que se usaron y (ii) la configuración del tornillo de la extrusora.

La configuración de tornillo usada en el presente ejemplo tenía tres secciones de amasado, en las zonas 2-3, 4-5 y 7-8, sin elementos inversos en el extremo de dichas secciones de amasado, dando así menos par durante la extrusión.

Los perfiles en T usados fueron 180 °C y 200 °C (véase la tabla 3).

10 Usando la técnica de RMN descrita en el ejemplo 1, se analizaron tres LDPE comerciales adicionales para determinar su grado de insaturación. Los resultados de todos los LDPE usados en este ejemplo se presentan en la tabla 6.

Tabla 6

Código de muestra	Contenido de insaturación/1000C		
	Vinilideno	Vinilo	Cis/trans-vinileno
LDPE-A (Sabic) MFI=22	0,09	0,29	0,06
LDPE-B (ExxonMobil)	0,11	0,05	0,03
MFI=19			
LDPE-C (LyondellBasell)	0,20	0,32	0,08
MFI=19			
LDPE-D (Braskem) MFI=20	0,21	0,08	0,14
LDPE-E (Ineos) MFI=24	0,13	0,02	<0,01

La tabla 7 presenta los resultados obtenidos para los diferentes materiales de LDPE, peróxidos y perfiles de temperatura.

- 5 En la tabla 8 se dan los pesos moleculares de los diferentes materiales de LDPE y la polidispersidad se calcula como M_w/M_n y M_z/M_w .

Tabla 7

	Peróxido y conc.	Perfil de T (°C)	$t_r/t_{1/2}$	Recuento de gel >600 μm (por 1 m^2)	MFI a 190 °C/2,16 kg (g/10 min)	Resistencia en estado fundido a 190 °C (cN)
LDPE-E (=Ineos 23T930) - contenido de vinilo terminal: 0.02/1000C						
virgen	ninguno	ninguno		15	23,8	
extruido en blanco	ninguno	200		24	23,2	
modificado	0,15 % de Trigonox 117	200	90	56	8,4	19,0 - 20,5
LDPE-B (=ExxonMobil LD600BA) - contenido de vinilo terminal: 0,05/1000C						
virgen	ninguno	ninguno		12	19,0	
extruido en blanco	ninguno	180		131	19,2	
		200		34	19,0	
modificado	0,24 % de Trigonox 29	180	19	40	7,6	11,5-12,0
modificado	0,15 % de Trigonox 117	200	90	52	7,8	11,7-12,2
LDPE-D (=Braskem SPB208 Green LDPE) - contenido de vinilo terminal: 0,08/1000C						
virgen	ninguno	ninguno		4	20,3	
extruido en blanco	ninguno	200		20	20,2	
modificado	0,13 % de Trigonox 117	200	90	71	8,2	15,5 - 16,5
LDPE-A (=Sabic 1922z500) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,29/1000C)						

ES 2 979 380 T3

virgen	ninguno	ninguno		11		
extruido en blanco	ninguno	180		50	22,9	
		200		48	22,8	
modificado	0,16 % de Trigonox 29	180	19	236	7,2	6,5 - 6,7
modificado	0,135 % de Trigonox 117	200	90	316	8,1	6,3-6,6
LDPE-C (=LyondellBasell Lupolen 1800S) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,32/1000C)						
virgen	ninguno	ninguno		14	18,8	
extruido en blanco	ninguno	200		57	18,3	
modificado	0,105 % de Trigonox 117	200	90	289	8,2	5,9-6,1
LDPE de autoclave						
LDPE de AC (=Ineos 19N430)					7,5	9,0

La tabla 7 muestra que la extrusión reactiva de LDPE con un bajo contenido de vinilo terminal conduce a valores de resistencia en estado fundido superiores a los del LDPE de autoclave, mientras que la extrusión reactiva de LDPE con un alto contenido de vinilo terminal dio valores de resistencia en estado fundido más bajos.

- 5 El contenido de gel del LDPE que tiene un bajo contenido de vinilo terminal y modificado de acuerdo con la presente invención fue sólo un poco mayor que el del mismo LDPE extruido sin peróxido ("extruido en blanco"). En la tabla 7, esto se muestra para partículas de gel >600 µm (que son las partículas más críticas, por ejemplo, para recubrimiento por extrusión), pero se observó el mismo efecto para partículas de gel más pequeñas.

- 10 Para el LDPE con alto contenido de vinilo terminal, el efecto de la modificación con peróxido sobre el recuento de gel fue mucho mayor, dando como resultado un LDPE modificado con un recuento de gel muy alto.

El LDPE-B extruido sin peróxido a 180 °C tenía un recuento de gel mayor que el LDPE-B extruido a 200 °C. Esto podría deberse a su mayor viscosidad en estado fundido a 180 °C, lo que da como resultado un mayor cizallamiento y un mayor deterioro del LDPE que a temperaturas más altas.

- 15 Sorprendentemente, la extrusión de LDPE-B con peróxido a 180 °C dio un recuento de gel significativamente menor que la extrusión a la misma temperatura sin peróxido. Se observó un efecto similar para LDPE-B en el ejemplo 1 (véase la tabla 4).

Tabla 8

	Peróxido y conc.	Perfil de T (°C)	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Mz (kg/mol)	Mw/Mn	Mz/Mw
LDPE-E (=Ineos 23T930) - contenido de vinilo terminal: 0,02/1000C							
virgen	ninguno	ninguno	10	156	861	15,4	5,5
modificado	0,15 % de Trigonox 117	200	11	335	2.507	30,5	7,5
LDPE-B (=ExxonMobil LD600BA) - contenido de vinilo terminal: 0,05/1000C							
virgen	ninguno	ninguno	11	118	426	11,2	3,6

ES 2 979 380 T3

extruido en blanco	ninguno	200	11	108	396	9,8	3,7
modificado	0.24 % de Trigonox 29	180	14	194	1.078	13,9	5,6
modificado	0.15 % de Trigonox 117	200	14	201	1.099	14,4	5,5
LDPE-D (=Braskem SPB208 Green LDPE) - contenido de vinilo terminal: 0,08/1000C							
virgen	ninguno	ninguno	10	151	1.095	15,2	7,3
modificado	0,13 % de Trigonox 117	200	10	241	1.987	24,1	8,2
LDPE-A (=Sabic 1922z500) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,29/1000C)							
virgen	ninguno	ninguno	10	77	226	7,8	2,9
modificado	0,16 % de Trigonox 29	180	11	125	632	11,4	5,1
modificado	0,135 % de Trigonox 117	200	11	130	679	11,8	5,2
LDPE-C (=LyondellBasell Lupolen 1800S) - Comparativo (contenido de vinilo terminal: 0,32/1000C)							
virgen	ninguno	ninguno	10	98	599	9,7	6,1
modificado	0.105 % de Trigonox 117	200	12	134	729	11,2	5,4
LDPE de autoclave							
LDPE de AC (=Ineos 19N430)			14	251	1.618	17,9	6,4

LDPE-E y LDPE-C tenían el mismo M_n , pero M_w y M_z de LDPE-E fueron significativamente mayores que los de LDPE-C. El LDPE-E requirió mucho más peróxido (0,15 % frente a 0,105 % de Trigonox® 117) para llegar a MFI 8. Sin embargo, mostró un recuento de gel mucho menor, lo que debe deberse a su menor contenido de vinilo terminal.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para obtener polietileno con un MFI (190 °C/2,16 kg) de al menos 4 g/10 minutos y una resistencia en estado fundido (190 °C) de al menos 8,0 cN, implicando dicho proceso la extrusión de polietileno de baja densidad (LDPE) con un MFI de al menos 5 g/10 minutos y un contenido de vinilo inferior a 0,25 grupos vinilo terminales por 1000 átomos de C (medido con RMN en solución de tetracloroetano deuterado) en presencia de 500-5.000 ppm, basándose en el peso de polietileno de baja densidad, de un peróxido orgánico, en donde el LDPE es LDPE tubular.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el LDPE se extruye a una temperatura máxima T, con un tiempo de residencia en la extrusora t_r , y en presencia de un peróxido orgánico con semivida $t_{1/2}$ a temperatura T (medida con DSC-TAM como solución 0,1 M en monoclorobenceno), en donde $t_r/t_{1/2} < 400$, preferentemente $t_r/t_{1/2} < 250$, y de la manera más preferente $t_r/t_{1/2} < 100$.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura T varía de la temperatura de fusión del LDPE a 240 °C, preferentemente varía de 180 a 220 °C, y de la manera más preferente varía de 180 a 200 °C.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peróxido orgánico se selecciona entre monoperoxycarbonatos y peroxicetales con una semivida de 1 hora, medida con DSC-TAM como solución 0,1 M en monoclorobenceno, no superior a 125 °C.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el peróxido orgánico se selecciona del grupo que consiste en 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butilo, carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo, carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo y carbonato de terc-butilperoxiisopropilo.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el LDPE se extruye en presencia de 600-4.000 ppm, preferentemente 700-3.000 ppm y de la manera más preferente 700-2.500 ppm, basándose en el peso de LDPE, de un peróxido orgánico (calculado como peróxido puro).
7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se realiza en una extrusora de doble tornillo.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el LDPE que se va a extruir tiene un MFI en el intervalo de 5-100, preferentemente 5-60, más preferentemente 8-60, incluso más preferentemente 10-60 y de la manera más preferente 10-40 g/10 minutos.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peróxido orgánico se inyecta en una masa fundida del LDPE.
10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el peróxido orgánico se añade al LDPE sólido antes de la extrusión.
11. Polietileno con un MFI (190 °C/2,16 kg) de al menos 4 g/10 minutos y una resistencia en estado fundido (190 °C) de al menos 8,0 cN, obtenible mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

12. Polietileno de acuerdo con la reivindicación 11, que tiene un MFI (190 °C/2,16 kg) en el intervalo de 4-15 g/10 minutos y una resistencia en estado fundido (190 °C) de al menos 8,0 cN.

5 13. Uso del polietileno de la reivindicación 11 o 12 para aplicaciones de recubrimiento de película por extrusión, película colada y película soplada.

14. Uso del polietileno de la reivindicación 11 o 12 en aplicaciones de formación de espuma, termoformado y moldeo por soplado.