

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 582**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/69 (2006.01)
C08F 4/00 (2006.01)
C08F 210/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2021** **PCT/IB2021/052839**
87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021** **WO21205333**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2021** **E 21718226 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 4133004**

54 Título: **Polietileno de alta densidad para artículos rígidos**

30 Prioridad:

07.04.2020 US 202063006239 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2024

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

KONAGANTI, VINOD y
YAMANE, MARCELO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 980 582 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

Polietileno de alta densidad para artículos rígidos

5 **Campo técnico**

Composiciones de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) que contienen un agente de nucleación y óxido de cinc. Las composiciones son adecuadas para el moldeo por soplado.

10 **Antecedentes de la técnica**

El moldeo por soplado tiene un uso comercial generalizado para la fabricación de piezas huecas de plástico tales como botellas, tanques de almacenamiento y juguetes.

15 El polipropileno, el tereftalato de polietileno (PET) y el polietileno se usan habitualmente en operaciones de moldeo por soplado.

Se conoce el uso de agentes de nucleación en procesos de moldeo por soplado; véase, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 6.153.715. El documento US2017/247526 desvela una composición de moldeo por soplado que comprende un copolímero de etileno catalizado con cromo que tiene un índice de fusión de carga alta, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg, de 2 a 10 gramos/10 minutos, una densidad de 0,944 a 0,955 g/cc, un semitiempo de cristalización superior a 20 minutos cuando se mide a 125 °C y en ausencia de un agente de nucleación; y de 100 a 5000 ppm de agente de nucleación.

25 **Sumario de la invención**

En una realización, se proporciona:

una composición de moldeo por soplado que comprende:

30 A) un copolímero de etileno catalizado con cromo que tiene

- i) un índice de fusión de carga alta, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg, de 2 a 10 gramos/10 minutos;
- 35 ii) una densidad de 0,944 a 0,955 g/cc;

B) de 100 a 5000 ppm de agente de nucleación, que comprende una sal metálica del ácido hexahidroftálico; y
C) de 100 a 1000 ppm de óxido de cinc.

40 En una realización, también se proporciona un artículo moldeado por soplado que se prepara con la composición de polietileno descrita anteriormente.

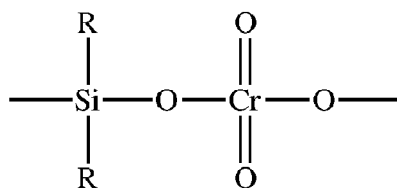
En otra realización, la relación del área de laminilla de una formulación de copolímero de etileno que contiene el agente de nucleación especificado y óxido de cinc con respecto a la del mismo copolímero de etileno pero que no contiene ni
45 dicho agente de nucleación ni dicho óxido de cinc es superior a 1,04, especialmente de 1,04 a 1,3.

Descripción de realizacionesPARTE A: Resina catalizada con Cr

50 El polietileno de las presentes composiciones se prepara con un catalizador de cromo. El catalizador de cromo puede ser un óxido de cromo (es decir, CrO_3) o cualquier compuesto convertible en óxido de cromo. Para consultar compuestos convertibles en óxido de cromo, véanse las Patentes de los EE.UU. N.º 2.825.721; 3.023.203; y 4.011.382. Los compuestos convertibles en óxido de cromo incluyen, por ejemplo, acetil acetona crómica, cloruro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato de amonio, dicromato de amonio y otras sales solubles que
55 contienen cromo.

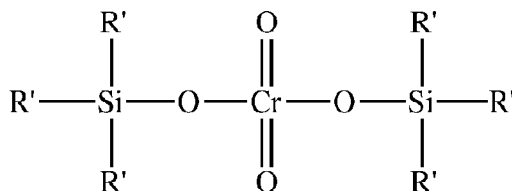
El catalizador de cromo puede ser un catalizador de cromato de sililo. Los catalizadores de cromato de sililo son catalizadores de cromo que tienen al menos un grupo de fórmula:

60



en donde R es independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono.

- 5 El catalizador de cromato de sililo también puede ser un catalizador de cromato de bis(sililo) que tiene la fórmula:



en donde R' es independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 14 átomos de carbono.

- 10 R o R' pueden ser independientemente cualquier tipo de grupo hidrocarbilo, tal como un alquilo, alquilarilo, arilalquilo o un radical arilo. Algunos ejemplos no limitantes de R o R' incluyen metilo, etilo, propilo, iso-propilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, t-pentilo, hexilo, 2-metil-pentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, hendecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, bencilo, fenilo, p-metil-bencilo, fenilo, tolilo, xililo, naftilo, etilfenilo, metilnaftilo, dimetilnaftilo y similares.

- 20 Son ejemplos ilustrativos de cromatos de sililo preferidos, pero de ningún modo exhaustivos o completos de aquellos que pueden emplearse, compuestos tales como cromato de bis-trimetilsililo, cromato de bis-trietilsililo, cromato de bis-tributilsililo, cromato de bis-triisopentilsililo, cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo, cromato de bis-tridecilsililo, cromato de bis-tri(tetradecil)sililo, cromato de bis-tribencilsililo, cromato de bis-trifenetilsililo, cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixilsililo, cromato de bis-trinaftilsililo, cromato de bis-trietilfenilsililo, cromato de bis-trimetilnaftilsililo, cromato de polidifenilsililo, cromato de polidietilsililo y similares. También se desvelan ejemplos de catalizadores de cromato de bis-trihidrocarbilsililo en las Patentes de los EE.UU. N.º 3.704.287 y 4.100.105.

- 25 El catalizador de cromo también puede ser una mezcla de catalizadores de óxido de cromo y cromato de sililo.

- 30 El presente polietileno puede prepararse con catalizadores de cromoceno (véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N.º 4.077.904 y 4.115.639) y catalizadores de cloruro de cromilo (por ejemplo, CrO_2Cl_2). Adicionalmente, el polietileno puede prepararse con un catalizador de cromo "titanado" que puede prepararse cosoportando un compuesto de cromo (tal como CrCl_3) y un compuesto de titanio (tal como tetrabutóxido de titanio), seguido de activación en aire seco a temperaturas elevadas (como se desvela, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. N.º 5.166.279, Speakman; cedida a BP).

- 35 Los catalizadores de cromo descritos anteriormente pueden inmovilizarse sobre un material de soporte inerte, tal como, por ejemplo, un material de óxido inorgánico. Los soportes de óxido inorgánico adecuados se componen de materiales de partículas porosas que tienen una forma esferoide y un tamaño que varía de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros (μm). La distribución de tamaño de partícula puede ser amplia o estrecha. El óxido inorgánico normalmente tendrá un área de superficie de al menos aproximadamente 100 m^2/g , especialmente de aproximadamente 150 a 1.500 m^2/g . El volumen de poro del soporte de óxido inorgánico debe ser de al menos 0,2, preferentemente de aproximadamente 0,3 a 5,0 ml/g . Los óxidos inorgánicos pueden seleccionarse de óxidos metálicos del grupo 2, 3, 4, 5, 13 y 14 en general, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, circonia, titania y mezclas de los mismos. También se contempla el uso de arcilla (por ejemplo, montmorillonita) y cloruro de magnesio como materiales de soporte.

- 45 Cuando el óxido inorgánico es un soporte de sílice, contendrá preferentemente no menos del 80 % en peso de SiO_2 puro, siendo el resto otros óxidos tales como, pero sin limitación, óxidos de Zr, Zn, Mg, Ti, Mg y P.

- 50 Generalmente, el soporte de óxido inorgánico contendrá grupos hidroxilo superficiales ácidos que reaccionarán con un catalizador de polimerización. Antes de su uso, el óxido inorgánico puede deshidratarse para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo superficiales. Por ejemplo, el óxido inorgánico puede calentarse a una temperatura de al menos 200 °C durante hasta 24 horas, normalmente a una temperatura de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 800 °C durante aproximadamente 2 a 20 horas, preferentemente de 4 a 10 horas. El soporte resultante estará exento de agua adsorbida y deberá tener un contenido de hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, preferentemente de 0,5 a 3 mmol/g .

Aunque el calentamiento es el medio preferido para eliminar los grupos hidroxilo superficiales presentes en los óxidos inorgánicos, tales como sílice, los grupos hidroxilo también pueden eliminarse por otros medios de eliminación, tales como medios químicos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar una proporción deseada de grupos OH con un agente químico adecuado, tal como un compuesto de aluminio reactivo con hidroxilo (por ejemplo, trietilaluminio) o un compuesto de silano. (Véase: la Patente de los EE.UU. N.º 4.719.193 de Levine).

Un soporte de sílice que es adecuado tiene una superficie elevada y es amorfo. A modo de ejemplo, las sílices útiles están disponibles en el mercado con la marca registrada de SYLOPOL® 958, 955 y 2408 de Davison Catalysts, una División de W. R. Grace and Company y ES-70W™ de Ineos Silica.

La cantidad de catalizador de cromo añadido al soporte debe ser suficiente para obtener entre el 0,01 % y el 10 %, preferentemente del 0,1 % al 3 %, en peso de cromo, calculado como cromo metálico, basándose en el peso del soporte.

Se conocen bien en la técnica procesos para depositar catalizadores de cromo sobre soportes (para consultar algunos métodos no limitantes para soportar catalizadores de cromo, véanse las Patentes de los EE.UU.

N.º 6.982.304; 6.013.595; 6.734.131; 6.958.375; y la Patente europea N.º 640.625). Por ejemplo, el catalizador de cromo puede añadirse por coprecipitación con el material de soporte o por secado por pulverización con el material de soporte. El catalizador de cromo también puede añadirse mediante un método incipiente en húmedo (es decir, impregnación en húmedo) o métodos similares usando disolventes hidrocarbonados u otros diluyentes adecuados. Como alternativa, el catalizador de cromo soportado puede obtenerse mediante la mezcla mecánica de un compuesto de cromo sólido con un material de soporte, seguido de calentamiento de la mezcla. En otra variación, el compuesto de cromo puede incorporarse en el soporte durante la fabricación del mismo; para obtener una dispersión homogénea del metal en el soporte. En un método típico, un catalizador de cromo se deposita sobre un soporte en soluciones del catalizador de cromo y en cantidades tales que proporcionen, después de una etapa de activación (si es necesario, véase más abajo), los niveles deseados de cromo sobre el soporte.

El catalizador de cromo puede requerir activación antes de su uso. La activación puede implicar calcinación (como se prefiere en el caso del óxido de cromo) o la adición de un compuesto cocatalizador (como se prefiere en el caso del cromato de sililo).

La activación por calcinación puede lograrse calentando el catalizador de cromo soportado en vapor de agua, aire seco u otro gas que contenga oxígeno a temperaturas hasta la temperatura de sinterización del soporte. Las temperaturas de activación normalmente están en el intervalo de 300 °C a 950 °C, preferentemente de 500 °C a 900 °C y los tiempos de activación son normalmente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 72 horas. El catalizador de cromo puede reducirse opcionalmente después de la activación usando, por ejemplo, monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y nitrógeno.

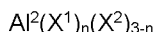
Los catalizadores de cromo soportados pueden comprender opcionalmente uno o más de un cocatalizador y mezclas de los mismos. El cocatalizador puede añadirse al soporte o al catalizador de cromo soportado usando cualquier método bien conocido. Por lo tanto, el cocatalizador y el catalizador de cromo pueden añadirse al soporte en cualquier orden o simultáneamente. Como alternativa, el cocatalizador puede añadirse *in situ* al catalizador de cromo soportado. A modo de ejemplo no limitante, el cocatalizador se añade en forma de una solución o suspensión en un disolvente hidrocarbonado al catalizador de cromo soportado que, opcionalmente, también está en un disolvente hidrocarbonado.

Los cocatalizadores incluyen compuestos representados por la fórmula:



donde M* representa un elemento del Grupo 1, 2 o 13 de la Tabla Periódica, un átomo de estaño o un átomo de cinc; y cada R² representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (por ejemplo, cloro, flúor, bromo, yodo y mezclas de los mismos), un grupo alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, isopropilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo), un grupo alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, isopropoxi), un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, bifenilo, naftilo), un grupo ariloxi (por ejemplo, fenoxi), un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo, feniletilo), un grupo arilalcoxi (benciloxi), un grupo alquilarilo (por ejemplo, toliilo, xililo, cumenilo, mesitilo) o un grupo alquilariloxi (por ejemplo, metilfenoxi), siempre que al menos un R² se seleccione de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono o un grupo arilo, arilalquilo o alquilarilo que tiene de 6 a 24 átomos de carbono; y n es el número de oxidación de M*.

Son cocatalizadores preferidos los compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula:



donde (X¹) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X²) se selecciona de alcóxido

o arilóxico, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos inclusive. Los ejemplos específicos de restos (X^1) incluyen, pero sin limitación, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, hexilo y similares. En otro aspecto, (X^2) puede seleccionarse independientemente de flúor o cloro. El valor de n no está restringido a ser un número entero, por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos de agrupamiento de organoaluminio.

Algunos ejemplos no limitantes de compuestos cocatalizadores de aluminio que pueden usarse incluyen, pero sin limitación, compuestos de trialkilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Los ejemplos específicos de compuestos cocatalizadores de organoaluminio que son útiles incluyen, pero sin limitación: trimetilaluminio (TMA); trietilaluminio (TEA); triisopropilaluminio; etóxido de dietilaluminio; tributilaluminio; hidruro de diisobutilaluminio; triisobutilaluminio; y cloruro de dietilaluminio.

El catalizador de cromo soportado puede combinarse con aceite mineral en una cantidad que no forme una suspensión del catalizador de cromo soportado en el aceite mineral.

La expresión "aceite mineral", como se usa en el presente documento, se refiere a hidrocarburos de petróleo y mezclas de hidrocarburos que pueden incluir componentes alifáticos, nafténico, aromáticos y/o parafínicos que son líquidos viscosos a 23 °C y preferentemente tienen una viscosidad dinámica de al menos 0,04 Pa·s (40 centiPoisés (cP)) a 40 °C o una viscosidad cinemática de al menos 40 mm²/s (40 centistokes (cSt)) a 40 °C.

Existen tres clases básicas de aceites minerales refinados, incluyendo los aceites parafínicos a base de n-alcános; aceites nafténicos a base de cicloalcános; y aceite aromático a base de hidrocarburos aromáticos. Los aceites minerales son generalmente un subproducto líquido de la destilación del petróleo para producir gasolina y otros productos derivados del crudo petrolífero. Por lo tanto, los aceites minerales pueden ser, por ejemplo, aceites ligeros, medios o pesados procedentes de la destilación de alquitranes de hulla o aceites obtenidos durante la destilación fraccionada del petróleo. El aceite mineral obtenido de fuentes de petróleo (es decir, en forma de producto destilado) tendrá un contenido parafínico, un contenido nafténico y un contenido aromático que dependerá del tipo particular de petróleo utilizado como material de partida.

Los aceites minerales pueden tener un peso molecular de al menos 300 uma a 500 uma o más, y una viscosidad cinemática a 40 °C de 40 a 300 mm²/s (de 40 a 300 centistokes) (cSt, nota: 1 mm²/s = 1 cSt) o superior.

Un aceite mineral puede ser un aceite transparente incoloro compuesto principalmente por alcános (normalmente de 15 a 40 carbonos) y parafinas cíclicas relacionadas con la vaselina.

Los aceites minerales pueden ser aceites que son mezclas de hidrocarburos que se destilan de aproximadamente 225 °C a aproximadamente 400 °C. Son ejemplos típicos de dichos aceites minerales son los aceites ONDINA® 15 a 68 comercializados por Shell o sus equivalentes.

La expresión "aceite mineral" incluye aceites sintéticos y otros aceites comerciales tales como aceites de parafina comercializados con nombres tales como KAYDOL® (o Aceite Mineral Blanco), ISOPAR®, STRUKTOL®, aceites SUNPAR®, aceites PARAPOL® y otros aceites sintéticos, hidrocarburos nafténicos refinados y parafinas refinadas conocidas en la técnica.

Preferentemente, el aceite mineral está sustancialmente exento de impurezas que puedan afectar negativamente a la actividad o al rendimiento del catalizador de cromo. Por lo tanto, es preferible usar aceite mineral relativamente puro (es decir, más del 95 por ciento puro o más del 99 por ciento puro). Los aceites minerales adecuados incluyen KAYDOL, HYDROBRITE® 550 e HYDROBRITE 1000 disponibles en Crompton Chemical Corporation.

El aceite mineral puede ser un aceite mineral de hidrocarburo que es viscoso y comprende principalmente aceites hidrocarbonados alifáticos. Los ejemplos de aceites minerales adecuados incluyen aceites parafínicos/nafténicos tales como aquellos comercializados con los nombres KAYDOL, SHELLFLEX® 371 y TUFFLO® 6000.

El aceite mineral también puede ser una mezcla o combinación de dos o más aceites minerales en diversas concentraciones.

También son adecuados los aceites de silicona.

En una realización, los aceites minerales y de silicio son aquellos que excluyen restos reactivos con catalizadores de cromo, cuyos ejemplos incluyen grupos hidroxilo y carboxilo.

Los métodos para añadir un aceite mineral al catalizador de cromo no están limitados pero se prefiere que el catalizador resultante esté en forma de un polvo sólido, preferentemente un polvo de flujo libre y que no es una suspensión de catalizador sólido en aceite mineral. Por lo tanto, la cantidad del aceite mineral añadido a un catalizador de cromo soportado debe ser inferior a la cantidad requerida para proporcionar una suspensión del catalizador de

cromo soportado en aceite mineral. Los catalizadores en forma de partículas adhesivos o pegajosos no se alimentan tan fácilmente a un reactor de polimerización en forma de un polvo de catalizador seco.

La cantidad de aceite mineral que puede añadirse a un catalizador de cromo sin formar una suspensión puede determinarse mediante experimentación y dependerá de una serie de factores tales como el tipo de catalizador de cromo utilizado y, especialmente, el tipo y las propiedades físicas del soporte sobre el que se inmoviliza el catalizador de cromo.

Un catalizador de cromo soportado puede comprender del 1 al 45 por ciento en peso (especialmente del 5 al 40 por ciento en peso) del aceite mineral basándose en el peso total del catalizador de cromo soportado.

Una forma conveniente de combinar un aceite mineral con un catalizador de cromo soportado es combinarlos en diluyentes hidrocarbonados adecuados. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, el uso de uno o más diluyentes hidrocarbonados puede ayudar a que el aceite mineral penetre los poros del soporte del catalizador. Como se usa en el presente documento, la expresión "uno o más diluyentes hidrocarbonados" pretende incluir cualquier diluyente hidrocarbonado adecuado distinto de los aceites minerales (o aceites de silicona). Por ejemplo, pueden usarse n-pentano, isopentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, isobutano y similares como diluyente hidrocarbonado. Pueden usarse uno o más diluyentes hidrocarbonados. Puede añadirse una mezcla de uno o más diluyentes hidrocarbonados y aceite mineral a un polvo de catalizador seco (es decir, el catalizador de cromo soportado) o a un polvo de catalizador en suspensión en un diluyente adecuado. Puede usarse agitación u otro tipo de agitación. Como alternativa, puede añadirse un polvo de catalizador (es decir, el catalizador de cromo soportado) seco a un aceite mineral o a una mezcla de diluyente de aceite mineral/hidrocarburo, ya sea directamente o en forma de una suspensión en uno o más diluyentes hidrocarbonados adecuados. Cuando el catalizador de cromo soportado y el aceite mineral se combinan en presencia de uno o más diluyentes hidrocarbonados, posteriormente se deberá eliminar el uno o más diluyentes hidrocarbonados. El uno o más diluyentes pueden eliminarse usando una o más etapas seleccionadas de las etapas de lavado, filtración y evaporación, pero se prefiere el uso exclusivamente de las etapas de evaporación para no eliminar el componente de aceite mineral del catalizador de cromo soportado. También puede añadirse aceite mineral directamente a un polvo de catalizador seco (es decir, el catalizador de cromo soportado) o viceversa, que opcionalmente puede lavarse con uno o más diluyentes hidrocarbonados. El aceite también puede pulverizarse sobre el polvo de catalizador seco o el aceite mineral puede agitarse/batirse con el polvo de catalizador seco.

Es preferible tomar un catalizador de cromo soportado prefabricado y tratarlo posteriormente con aceite mineral, ya sea directamente o en presencia de uno o más diluyentes hidrocarbonados. Por ejemplo, puede añadirse una solución o suspensión de aceite mineral en un hidrocarburo adecuado a un catalizador de cromo soportado seguido de la eliminación del hidrocarburo usando métodos bien conocidos. Una técnica de este tipo sería adecuada para procesos a escala de planta y puede emplear uno o más tanques de mezcla y una o más etapas de eliminación de disolvente/diluyente.

Por ejemplo, puede añadirse una combinación de un aceite mineral y diluyente hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en alcanos C_1 a C_{10} , hidrocarburos C_6 a C_{20} aromáticos, hidrocarburos sustituidos con alquilo C_7 a C_{21} y mezclas de los mismos, a un catalizador de cromo soportado seguido de la eliminación del diluyente hidrocarbonado. En otra realización, se añade un aceite mineral y diluyente hidrocarbonado seleccionado del grupo que consiste en alcanos C_1 a C_{10} , hidrocarburos C_6 a C_{20} aromáticos, hidrocarburos sustituidos con alquilo C_7 a C_{21} y mezclas de los mismos, a un catalizador de cromo soportado seguido de la eliminación del diluyente hidrocarbonado.

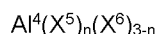
Cuando el aceite mineral se combina con un diluyente hidrocarbonado adecuado, la mezcla de diluyentes-aceite mineral puede comprender del 1 al 99 % en peso, en peso de aceite mineral, preferentemente al menos el 5 o al menos el 10 o al menos el 15 % en peso de aceite mineral.

La eliminación de diluyentes hidrocarbonados mediante evaporación/secado es bien conocida, pero, preferentemente, la evaporación se realiza en condiciones que no afectan negativamente al rendimiento del catalizador de cromo. Por lo tanto, la evaporación o el secado se realizan a temperaturas que no provocan aglomeración o adherencia de las partículas de catalizador entre sí. La eliminación de diluyentes hidrocarbonados puede realizarse a presiones ambientales o presiones reducidas. La eliminación de diluyentes hidrocarbonados puede conseguirse a temperaturas ambiente o a temperaturas elevadas, siempre que las temperaturas elevadas no conduzcan a la desactivación del catalizador o a la aglomeración/adherencia de las partículas del catalizador. En algunas circunstancias (es decir, para los hidrocarburos de bajo punto de ebullición), los diluyentes hidrocarbonados pueden "purgarse" usando un gas inerte. El tiempo requerido para eliminar el diluyente o diluyentes hidrocarbonados será preferentemente suficiente para proporcionar un catalizador de cromo soportado en forma sólida, preferentemente como sólido o polvo en partículas de flujo libre.

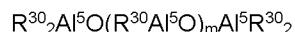
El aceite mineral y/o el diluyente o diluyentes hidrocarbonados también pueden tratarse con un secuestrante antes de la combinación con un catalizador de cromo.

El secuestrante puede ser cualquier sustancia que consuma o desactive trazas de impurezas o venenos y que afecte

negativamente a la actividad del catalizador de cromo. Los secuestrantes adecuados son bien conocidos e incluyen compuestos organometálicos, tales como, pero sin limitación, compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula:



donde (X^5) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^6) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos inclusive; o alquilaluminóxanos que tienen la fórmula:



en donde cada R^{30} se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Son secuestrantes preferidos los compuestos de trialkilaluminio e incluyen triisobutilaluminio y trietilaluminio.

El catalizador de cromo puede añadirse a una zona de polimerización usando un alimentador de catalizador seco. Los alimentadores de catalizador seco son bien conocidos por los expertos en la materia y generalmente incluyen un tubo/cámara de carga que está conectado a un reactor de polimerización y que a presión de gas positiva suministra un "tapón" de catalizador a la zona del reactor. El alimentador de catalizador, normalmente hecho de metal, puede comprender una cámara que tiene una malla o criba y una placa metálica con orificios y que conduce a una tubería que transporta el catalizador seco al interior del reactor. El funcionamiento se realiza con frecuencia en atmósfera de nitrógeno y el catalizador seco se transfiere al reactor a presión de nitrógeno positiva.

El catalizador de cromo soportado puede usarse en un proceso de polimerización en fase de suspensión o en fase gaseosa para producir los presentes polietilenos.

Las descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión se describen ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión donde la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 3.248.179. Otros procesos de suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la Patente de los EE.UU. N.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se realizan en presencia de un diluyente hidrocarbonado, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonomero de alfa-olefina utilizado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos (es decir butano normal y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles con) el diluyente, pero no el polímero (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización es preferentemente de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, mucho más preferentemente de menos de aproximadamente 120 °C normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 1500 a aproximadamente 4600 kPa (aproximadamente de 15 a 45 atmósferas o aproximadamente de 220 a 660 psi) cuando se usa isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de los EE.UU. N.º 4.325.849) a aproximadamente el doble (es decir, de 3000 a 9100 kPa, aproximadamente de 440 a 1300 psi o aproximadamente de 30 a 90 atmósferas) cuando se usa propano (véase la Patente de los EE.UU. N.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor en forma de líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y después se descarga a presión para evaporar instantáneamente el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero, generalmente en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Un proceso en fase gaseosa se realiza normalmente en un reactor de lecho fluido. Dichos procesos en fase gaseosa se describen ampliamente en la bibliografía (véanse, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. N.º 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluido emplea un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidifica mediante un flujo de monómero, comonomero y otros componentes opcionales que son al menos parcialmente gaseosos. Se genera calor por la entalpía de la polimerización del monómero (y los comonomeros) que fluye a través del lecho. El monómero sin reaccionar, el comonomero y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluido y entran en contacto con un sistema de enfriamiento para eliminar este calor. La corriente de gas enfriada, que incluye el monómero, el comonomero y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), después se hace recircular a través de la zona de polimerización, junto con monómero (y comonomero) de "reposición" para reemplazar el que se polimerizó en el pase anterior. De manera simultánea, el producto polimérico

se retira del reactor. Como apreciarán los expertos en la materia, la naturaleza "fluida" del lecho de polimerización ayuda a distribuir/mezclar uniformemente el calor de la reacción y minimizar de este modo la formación de gradientes de temperatura localizados.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de aproximadamente la presión atmosférica a aproximadamente 4137 kPa (600 psig). En una realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 3448 kPa (500 psig). En otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 1379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2759 kPa (400 psig). En otra realización específica más, la presión puede variar de aproximadamente 1724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2414 kPa (350 psig).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C. En otra realización específica más, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C. Incluso en otra realización específica más, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C.

El proceso de lecho fluido descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de homopolímero de polietileno a partir de etileno solo, pero también pueden emplearse otros monómeros (es decir, comonómeros) con el fin de proporcionar un copolímero de polietileno.

Preferentemente, el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y mucho más preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono.

Opcionalmente, se añaden secuestrantes al proceso de polimerización. Los secuestrantes son bien conocidos en la técnica.

Los secuestrantes adecuados incluyen compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula: $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$, donde (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^4) se selecciona de alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos inclusive; o alquilaluminóxanos que tienen la fórmula: $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en donde cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Algunos ejemplos preferidos no limitantes de secuestrantes útiles incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio u otros compuestos de trialquilaluminio.

El secuestrante puede usarse en cualquier cantidad adecuada, pero a modo de ejemplos no limitantes solamente, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de Al:M (en la que M es el metal del compuesto organometálico) de aproximadamente 20 a aproximadamente 2000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500. Generalmente, el secuestrante se añade al reactor antes del catalizador y en ausencia de venenos adicionales y con el tiempo se reduce a 0, o se añade de forma continua.

Opcionalmente, los secuestrantes pueden soportarse independientemente. Por ejemplo, puede añadirse un óxido inorgánico que se ha tratado con un compuesto de organoaluminio o alquilaluminóxano al reactor de polimerización.

Las resinas de polietileno utilizadas en las presentes composiciones se caracterizan además por tener un peso molecular muy alto. Esto se cuantifica mediante el requisito de que las resinas tengan un Índice de fusión de carga alta (HLMI, por sus siglas en inglés) muy bajo, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando un peso de 21,6 kg. Más específicamente, las resinas tienen un HLMI inferior a 10 g/10 minutos, especialmente de 2 a 8 g/10 minutos. La resina de polietileno que se prepara con un catalizador de Cr también contiene normalmente ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés). Esta combinación de propiedades (es decir, peso molecular alto/HLMI bajo y presencia de LCB) puede alterar la cristalinidad de la resina a medida que se congela desde la masa fundida y, en general, se ha observado que esta combinación de propiedades reduce la eficacia de algunos agentes de nucleación.

La resina de polietileno utilizada en las presentes composiciones se caracteriza adicionalmente por tener un comonómero (es decir, se excluyen los homopolímeros) y por tener una densidad de 0,944 a 0,955 g/cc.

La resina de polietileno puede ser unimodal o bimodal. El uso de resinas bimodales/multimodales para procesos de moldeo por soplado se propone/recomienda a un ritmo cada vez mayor a medida que dichas resinas están disponibles en el mercado. Sin embargo, una desventaja de las resinas bimodales/multimodales es que pueden ser comparativamente caras. Una ventaja de la presente tecnología es que pueden fabricarse piezas de alta calidad a velocidades elevadas cuando se usa una resina unimodal comparativamente económica.

PARTE B: Agente de nucleación

El agente de nucleación utilizado en las presentes composiciones debe estar presente en cantidades de 100 a 5.000 partes por millón en peso.

El agente de nucleación es una sal metálica de un ácido hexahidroftálico (HHPA), como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 6.599.971. Por motivos de claridad, la estructura de HHPA generalmente comprende una estructura de anillo con seis átomos de carbono en el anillo y dos grupos ácido carboxílico que son sustituyentes en los átomos adyacentes de la estructura de anillo. Los otros cuatro átomos de carbono en el anillo pueden estar sustituidos, como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 6.599.971.

En una realización, el agente de nucleación es ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, sal de calcio (número de registro CAS 491589-22-1). En una realización, el agente de nucleación se proporciona en combinación con estearato de cinc (especialmente de manera que el estearato de cinc esté presente en una cantidad del 25 al 40 por ciento en peso, basándose en el peso combinado del estearato de cinc y el agente de nucleación). El agente de nucleación se usa en una cantidad de 100 a 5000 ppm (especialmente de 200 a 2000 ppm).

PARTE C: Óxido de cinc (ZnO)

El ZnO es esencial y se usa en una cantidad de 100 a 1000 ppm.

El ZnO es un artículo comercial ampliamente disponible.

PARTE D: Otros aditivos

El HDPE también puede contener otros aditivos convencionales, especialmente antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios y Estabilizantes frente a la Luz de Aminas Impedidas. Los antioxidantes primarios incluyen (pero sin limitación) fenólicos, hidroxilaminas (y óxidos de amina) y lactonas.

Antioxidantes fenólicos

Monofenoles alquilados

Por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol; 2-*terc*-butil-4,6-metilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-n-butilfenol; 2,6-di-*terc*-butil-4-isobutilfenol; 2,6-diciclopentil-4-metilfenol; 2-(.alfa.-metilciclohexil)-4,6 dimetilfenol; 2,6-di-octadecil-4-metilfenol; 2,4,6,-tríciclohexifenol; y 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol.

Hidroquinonas alquiladas

Por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metoxifenol; 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona; 2,5-di-*terc*-amil-hidroquinona; y 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol.

Éteres de tiodifenilo hidroxilados

Por ejemplo, 2,2'-tio-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol); 2,2'-tio-bis-(4-octilfenol); 4,4'-tio-bis-(6-*terc*butil-3-metilfenol); y 4,4'-tio-bis-(6-*terc*-butil-2-metilfenol).

Bisfenoles de alquilideno

Por ejemplo, 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-etilfenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-(alfa-metilciclohexil)fenol); 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-ciclohexilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4-metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-nonil-4metilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-(alfa-metilbencil)-4-nonilfenol); 2,2'-metilen-bis-(6-(alfa,alfa-dimetilbencil)-4-nonil-fenol); 2,2'-metilen-bis-(4,6-di-*terc*-butilfenol); 2,2'-etiliden-bis-(6-*terc*-butil-4-isobutilfenol); 4,4'-metilen-bis-(2,6-di-*terc*-butilfenol); 4,4'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-2-metilfenol); 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenol)butano, 2,6-di-(3-*terc*-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol; 1,1,3-tris-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano; 1,1-bis-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-dodecilmercaptobutano; etilenglicol-bis-(3,3-bis-(3'-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)-butirato)-di-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilpenil)-díciclopentadieno; tereftalato de di-(2-(3'-*terc*butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-*terc*-butil-4-metilfenilo); y otros fenólicos tales como ésteres de monoacrilato de bisfenoles, tal como éster de monoacrilato de etilidien bis-2,4-di-t-butilfenol.

Compuestos de bencilo

Por ejemplo, 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno; bis-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)sulfuro; 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil-mercaptoacetato de isoocilo; bis-(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiol-tereftalato; 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4,10-hidroxibencil)isocianurato; 1,3,5-tris-(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato; 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dioctadecilo; sal de calcio de 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfonato de monoetilo; y 1,3,5-tris-(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

Acilaminofenoles

5 Por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxiláurico; anilida del ácido 4-hidroxiesteárico; 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-*terc*-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina; y octil-N-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)-carbamato.

Ésteres del ácido beta-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico con Alcoholes monohídricos o polihídricos

10 Por ejemplo, metanol; dietilenglicol; octadecanol; trietilenglicol; 1,6-hexanodiol; pentaeritritol; neopentilglicol; isocianurato de tris-hidroxietilo; tidietilenglicol; y diamida del ácido dihidroxietil oxálico.

Amidas del ácido beta-(3,5-di-*terc*(butil-4-hidroxifenil)-propiónico

15 Por ejemplo, N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina; N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamina; y N,N'-di-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hidrazina.

Hidroxilaminas y óxidos de amina

20 Por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina; N,N-dietilhidroxilamina; N,N-dioctilhidroxilamina; N,N-dilaurilhidroxilamina; N,N-ditradecilhidroxilamina; N,N-dihexadecilhidroxilamina; N,N-dioctadecilhidroxilamina; N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina; N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina; y N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenada. Los óxidos de amina análogos (como se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 5.844.029, Prachu *et al.*) también deben incluirse en la definición de hidroxilamina.

Lactonas

El uso de lactonas tales como benzofuranona (y derivados de la misma) o indolinona (y derivados de la misma) como estabilizantes se describe en la Patente de los EE.UU. N.º 4.611.016.

Antioxidantes secundarios

Los antioxidantes secundarios incluyen (pero sin limitación) fosfitos, difosfitos y fosfonitos. A continuación se muestran ejemplos no limitantes de monofosfitos de arilo adecuados. Los monofosfitos de arilo preferidos se indican mediante el uso de marcas registradas entre corchetes.

35 Fosfito de trifenilo; fosfitos de difenilalquilo; fosfitos de fenildialquilo; fosfito de tris(nonilfenilo) [WESTON® 399, disponible en ADIVANTE™]; fosfito de tris(2,4-di-*terc*-butilfenil) [IRGAFOS® 168, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corp.]; y fosfito de bis(2,4-di-*terc*-butil-6-metilfenil) etilo [IRGAFOS 38, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corp.]; y fosfito de 2,2',2''-nitrilo[trietiltris(3,3',5',5'-tetra-*terc*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo) [IRGAFOS 12, disponible en Ciba Specialty Chemicals Corp.].

Difosfito

45 Como se usa en el presente documento, el término difosfito se refiere a un estabilizante de fosfito que contiene al menos dos átomos de fósforo por molécula de fosfito (y, de manera similar, el término difosfonito se refiere a un estabilizante de fosfonito que contiene al menos dos átomos de fósforo por molécula de fosfonito).

50 A continuación se muestran ejemplos no limitantes de difosfitos y difosfonitos adecuados: difosfito de diestearil pentaeritritol, difosfito de diisodecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-*terc*-butilfenil) pentaeritritol [ULTRANOX® 626, disponible en ADIVANTE™]; difosfito de bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenil) pentaeritritol; difosfito de bisisodeciloxi-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-*terc*-butil-6-metilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-*terc*-butilfenil) pentaeritritol, difosfonito de tetraquis(2,4-di-*terc*-butilfenil)4,4'-bifenileno [IRGAFOS P-EPQ, disponible en Ciba] y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol [DOVERPHOS® S9228-T o DOVERPHOS S9228-CT].

55 PEPQ (N.º de CAS 119345-01-06) es un ejemplo de difosfonito disponible en el mercado.

El difosfito y/o difosfonito se usan habitualmente en cantidades de 200 ppm a 2.000 ppm, preferentemente de 300 a 1.500 ppm y mucho más preferentemente de 400 a 1.000 ppm.

60 Se prefiere el uso de difosfitos al uso de difosfonitos. Los difosfitos más preferidos son aquellos disponibles con las marcas registradas DOVERPHOS S9228-CT y ULTRANOX 626.

Estabilizantes frente a la luz de amina impedida (HALS)

65 Puede incluirse un fotoestabilizante de amina impedida (HALS) en el paquete estabilizante utilizado en las presentes composiciones si la pieza de plástico está destinada a más de un uso único/a corto plazo.

Los HALS son bien conocidos por los expertos en la materia.

5 Cuando se emplea, el HALS es preferentemente un material disponible en el mercado y se usa de una manera y en una cantidad convencionales.

Los HALS disponibles en el mercado incluyen aquellos comercializados con las marcas registradas CHIMASSORB® 119; CHIMASSORB 944; CHIMASSORB 2020; TINUVIN® 622 y TINUVIN 770 de Ciba Specialty Chemicals Corporation y CYASORB® UV 3346, CYASORB UV 3529, CYASORB UV 4801 y CYASORB UV 4802 de Cytec Industries. Se prefiere TINUVIN 622. También se contemplan mezclas de más de un HALS.

Los HALS adecuados incluyen: bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-sebacato; bis-5(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-sebacato; éster bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidílico) del ácido n-butil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilmalónico; producto de condensación de la 1-hidroxietil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxi-piperidina y ácido succínico; producto de condensación de la N,N'-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-hexametildiamina y la 4-*terc*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-s-triazina; tris-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-nitrilotriacetato, ácido tetraquis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4butano-tetra-carbónico; y 1,1'-(1,2-etanodil)-bis-(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona).

PARTE D: Proceso de moldeo por soplado

La expresión "moldeo por soplado", como se usa en el presente documento, pretende referirse a un proceso importante comercialmente, bien conocido, que se usa ampliamente para fabricar artículos de plástico huecos. En general, el proceso comienza con una "preforma" o "forma preliminar" del plástico. La forma preliminar se sujeta al molde; se calienta y después se estira dirigiendo un flujo de gas (por lo general aire) dentro de la forma preliminar. La presión del gas fuerza la superficie exterior de la forma preliminar contra las paredes del molde. Después, el plástico se enfría y se retira del molde.

Efecto del óxido de cinc y el agente de nucleación

Las presentes composiciones de polietileno deben contener una combinación de un agente de nucleación específico y óxido de cinc. Se observa que esta combinación aumenta el índice de endurecimiento por deformación de la composición de polietileno de alta densidad. Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que el índice de endurecimiento por deformación mejorado/aumentado mejora la estabilidad de la forma preliminar durante el proceso de moldeo por soplado y produce de este modo artículos de espesor uniforme.

El aumento en el comportamiento de endurecimiento por deformación puede deberse a la formación de tamaños de esferulita más pequeños con mayores uniones interlaminares. Se ha observado que dichas composiciones tienen un área de laminilla potenciada (calculada usando el método descrito en *Journal of Macromolecular Science, Parte A: Pure and Applied Chemistry*, 2009, 46, 572-583). Se postuló que un área de laminilla más grande provoca una interconectividad de fases potenciada (*Tunnelling and Underground Space Technology* 26, 2011, 582-593, *Journal of Macromolecular Science, Parte A: Pure and Applied Chemistry*, 2009, 46, 572-583).

Las presentes composiciones pueden usarse para preparar artículos o recipientes rígidos mediante moldeo por soplado tales como Bidones, Recipientes intermedios a granel (IBC, por sus siglas en inglés) y tanques de combustible moldeados por soplado usando una resina de HOPE monomodal o multimodal. Las propiedades de rendimiento clave habitualmente utilizadas de los recipientes rígidos a granel incluyen la Resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR, por sus siglas en inglés), que se publica que es una función del área de laminilla/espesor de laminilla) y la resistencia a la tracción (que puede correlacionarse con el comportamiento de endurecimiento por deformación de las resinas).

Índice de endurecimiento por deformación (SHI) mediante viscometría de alargamiento

El comportamiento de endurecimiento por deformación de varias resinas y/o composiciones mostradas en los Ejemplos se estudió en extensión uniaxial usando el accesorio de plataforma de ensayo universal Sentmanat Extension Rheometer (SER) compatible con Rheometrics, Inc. Reómetro rotacional RDS-II. Las mediciones de viscosidad de alargamiento transitoria se realizaron a una velocidad de deformación de Hencky de 1 s^{-1} a una temperatura de 150°C o 190°C . Las viscosidades de alargamiento se comparan con el valor basal viscoelástico lineal (LVE) (es decir, $3\eta_s = 3$ veces la viscosidad de cizalla) obtenido usando los datos de barrido de frecuencia de acuerdo con la correlación de Kobayashi (Kobayashi, M., Takahashi, T., Takimoto, J. I., y Koyama, K., *Influence of glass beads on the elongational viscosity of polyethylene with anomalous strain rate dependence of the strain-hardening*. *Polymer*, 1996, 37, 16, 3745-3747).

Basándose en datos de viscosidad de alargamiento y siguiendo la definición de Kouda (Kouda, S., *Prediction of processability at extrusion coating for low-density polyethylene*. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48, 6, 1094-1102), el índice de endurecimiento por deformación (SHI, por sus siglas en inglés) se proporciona como:

$$SHI = \frac{\eta_E^+}{3\eta_0} \quad (1)$$

donde η_E^+ es la viscosidad de alargamiento uniaxial y η_0 es la viscosidad de cizalla. Las mediciones de viscosidad de alargamiento se realizaron a diferentes temperaturas que variaban de 140 °C a 200 °C. Los valores de SHI se calcularon a una tasa de deformación de Hencky de 1 s⁻¹ y tiempo de 1s.

Distribución del espesor de laminilla a partir de datos de Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se usó un calorímetro diferencial de barrido comercializado con el nombre TA Instruments Q2000 para obtener los termogramas de las composiciones de polietileno. La composición de polietileno se calienta de una temperatura de 50 a 200 °C a una velocidad de 10 °C/min y se equilibra a 200 °C durante aproximadamente 15 min para eliminar cualquier historial térmico o de flujo. Después, la muestra se enfría a 50 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se recalienta a 200 °C a la misma velocidad de calentamiento (es decir, 10 °C/min). Las endotermas de DSC (del segundo ciclo de calentamiento) que proporcionan la distribución de fusión se usan para determinar la distribución de espesor de laminilla usando la forma modificada de la relación de Thomson-Gibbs (Alberola, N., Cavaille, J. Y., y Pérez, J., *Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene. Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 1990, 28, 4, 569-586).

De acuerdo con la ecuación de Thomson-Gibbs, el espesor de las laminillas L que funden a la temperatura T se proporciona por (Lu, L., Álamo, R. G., y Mandelkern, L., *Lamellar thickness distribution in linear polyethylene and ethylene copolymers. Macromolecules*, 1994, 27, 22, 6571-6576):

$$L = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f} \left(1 - \frac{T}{T_m^0} \right) \quad (2)$$

donde T es la temperatura de fusión de un cristalito laminar de espesor L , T_m^0 es la temperatura de fusión de equilibrio del cristal infinitamente grueso tomada como 145,5 °C, σ_{mi} es la energía libre interfacial del plano basal considerada como 287 mJ/m² y ΔH_f es la entalpía de fusión por unidad de repetición tomada como 290 J/cm³.

La distribución del espesor de laminilla (definida como intensidad para un espesor de laminilla determinado, $I(L)$) usando la forma modificada de la relación de Thomson-Gibbs descrita por Albertola *et al.* (Alberola, N., Cavaille, J. Y., y Pérez, J., *Mechanical spectrometry of alpha relaxations of high-density polyethylene. Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics*, 1990, 28, 4, 569-586) es como sigue:

$$I(L) = \left(\frac{1}{M} \frac{dM}{dL} \right) dL = \frac{\rho}{k} \frac{dH}{dt} \frac{(T_m^0 - T)^2}{2\sigma_e T_m^0} dL \quad (3)$$

dónde M es la masa de la fase cristalina total, ρ es la densidad de la muestra a T , k es la velocidad de calentamiento, dM es la masa de la fase cristalina que funde entre T y $T+dT$ y dH/dT , obtenida mediante la curva de DSC, es la energía necesaria para fundir la fracción dM de la fase cristalina.

El valor del espesor de laminilla promedio está determinado por el área bajo las curvas de intensidad usando la siguiente fórmula:

$$L_{prom} = \sum_{i=1}^n A_i L_i \quad (4)$$

donde A_i es el área bajo la curva de intensidad correspondiente a la fracción i y L_i es el valor del espesor de laminilla calculado usando la ecuación (2). Los valores de espesor de laminilla promedio de las composiciones de polietileno descritas en los ejemplos se enumeran en la Tabla 1.

El área de superficie lateral de laminilla por mol, simplemente denominada área de laminilla, puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$L_{\text{área}} = \frac{vM_w}{L_{prom}} \quad (5)$$

donde v es el volumen específico, M_w es el peso molecular promedio en peso, y L_{prom} es el espesor promedio de laminilla. La densidad de laminilla puede considerarse casi igual a la densidad de celda unitaria de un cristal de polietileno perfecto, que es igual a 1 g/cc (Van Krevelen, D. W., y Te Nijenhuis, K., *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 2009,

Elsevier). Para los presentes cálculos, se supone que el volumen específico de un cristal de polietileno es $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Los valores de área de laminilla de las composiciones de polietileno descritas en los ejemplos también se enumeran en la Tabla 1.

- 5 El moldeo por soplado se usa en el mercado para la preparación de una amplia diversidad de productos que incluyen pequeñas botellas de agua (que tienen un volumen de aproximadamente 500 ml a 2 litros); juguetes huecos; bidones de plástico (que tienen un volumen típico de 150 a 250 litros) y recipientes intermedios a granel (que pueden tener un volumen de varios miles de litros).

10 Ejemplos

Parte A: Preparación de un HDPE catalizado con Cr

1. Preparación del catalizador

El catalizador utilizado para preparar el HDPE utilizado en este ejemplo generalmente comprende un cromato de sililo y un alcóxido de alquilaluminio que está soportado sobre sílice.

El soporte de sílice era un material disponible en el mercado comercializado por W.R. Grace con el nombre comercial D955 Sílica. El soporte se calcinó a 600°C para reducir el nivel de grupos hidroxilo de superficie en la sílice.

Después, la sílice calcinada se suspendió en hidrocarburo (isopentano) con cromato de sililo, $(\text{Ph}_3\text{SiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_2$ (donde Ph es fenilo), a 45°C durante dos horas en una cantidad suficiente para proporcionar el 0,25 % en peso de Cr (basándose en el peso de la sílice). Después se añadió etóxido de dietilaluminio (Et_2AlOEt) a una relación molar Al/Cr de 1,48/1 y la suspensión se agitó durante otras 2,5 horas a 60°C . Después se eliminó el hidrocarburo para proporcionar un polvo de flujo libre que tenía un color verde claro.

2. Polimerización en fase gaseosa de HDPE

Se usó un catalizador preparado de la manera descrita en la Parte 1 anterior en un reactor de polimerización en fase gaseosa para preparar copolímeros de etileno-hexeno que tenían un peso molecular comparativamente alto (como lo indica el valor de índice de fusión de carga alta, o HLMI, de los copolímeros).

Las características de estos copolímeros de HOPE se publican en la Tabla 2.

Parte B: Preparación de formulaciones de HDPE con HYPERFORM® HPN20E (NA-1) y/u Óxido de cinc

Para componer todas las composiciones de HOPE descritas en la presente solicitud de patente se usa una extrusora de doble husillo corrotatoria, entrelazada y autolimpiante. También se compusieron resinas de HOPE descalsas usando una extrusora de doble husillo para inducir un historial térmico similar en las resinas de HDPE descalso a la de las composiciones de HDPE formuladas que contienen el agente de nucleación HYPERFORM® HPN 20E NA-1 y/u Óxido de cinc. Se añadieron cantidades deseadas de agente de nucleación NA-1 y/u óxido de cinc de las composiciones de HDPE descritas a través de un alimentador lateral de manera que los aditivos pudieran incorporarse directamente en la masa fundida. Las resinas de HDPE descalsas HDPE-2-A, HDPE-3-A y HDPE-1-A también se compusieron usando las mismas condiciones de ejecución descritas en la Tabla 1 para inducir un historial térmico similar al de muestras con agente de nucleación NA-1 y/u Óxido de cinc.

TABLA 1

A continuación se enumeran condiciones de ejecución para la extrusora de doble husillo:

Velocidad de alimentación (kg/h)	13,0
Rendimiento (kg/h)	13,0
Velocidad del peletizador (rpm)	1000
Velocidad de la extrusora (rpm)	200
Par de la extrusora (%)	80
Presión de fusión (MPa (PSI))	10,76 (1560)
Temperatura de fusión ($^\circ\text{C}$)	235
Purga de nitrógeno (l/min)	65
SME (kw/kg)	0,265
Temperatura del agua del pellet ($^\circ\text{C}$)	50

(continuación)

Perfil de temperatura	
Zona 1 (°C)	45
Zona 2 (°C)	185
Zona 3 (°C)	225
Zona 4 (°C)	210
Zona 5 (°C)	200
Zona 6 (°C)	200
Zona 7 (°C)	190
Zona 8 (°C)	190
Zona 9 (°C)	220
Zona 10 (°C) (Matriz)	230

Descripción de los materiales

5 HDPE: Cada uno de los HDPE utilizados en los ejemplos inventivos es un copolímero de etileno-hexeno catalizado con cromo producido usando un proceso de polimerización en fase gaseosa con un índice de fusión de carga alta, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg de 2 a 10 gramos/10 minutos y una densidad de 0,944 a 0,960 g/cc. Se usaron tres resinas de HDPE diferentes. Se identifican como HDPE-1; HDPE-2 y HDPE-3. Los datos de HLMI y densidad para cada uno se muestran en la Tabla 2.

10 Agente de nucleación: Un producto comercializado con la marca registrada HYPERFORM HPN20E NA-1 (comercializado por Milliken Chemicals); se publica que es una mezcla de sal de calcio del ácido hexahidroftálico (CAS 491589-22-1) y estearato de cinc en una relación en peso de 2/1. Este agente de nucleación se denomina en los ejemplos NA-1.

15 Óxido de cinc: El ZnO se adquirió en ZOICHEM Inc.

Métodos de ensayo y cálculos:20 Densidad

Las densidades de las composiciones de copolímero de etileno se determinaron usando la norma ASTM D792.

25 Índice de fusión de carga alta (HLMI)

Los valores del Índice de fusión de carga alta ("HLMI") se determinaron usando ASTM D1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg.

30 Descripción de los resultados experimentales:

Pueden producirse composiciones de HOPE con endurecimiento por deformación mejorado mediante el uso de un agente de nucleación específico y óxido de cinc.

35 Algunas de las propiedades importantes de las composiciones ejemplificadas se proporcionan en la Tabla 2. Las mediciones de la viscosidad de alargamiento se obtuvieron usando el Reómetro de Extensión Sentmanat (SER). Este ensayo se realiza para medir el comportamiento de endurecimiento por deformación en varias formulaciones de HDPE consideradas en el presente documento. El fenómeno de endurecimiento por deformación ocurre cuando la fase amorfa del polímero se estira hasta su máxima extensión en la deformación por tracción. El aumento de la tensión durante el endurecimiento por deformación se atribuye a la orientación molecular y la cristalización inducidas por la tensión o la deformación (Ward, I.M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*; Wiley-Interscience: Toronto, 1971. Los valores del índice de endurecimiento por deformación (SHI) de las resinas con y sin agentes/aditivos de nucleación se obtienen usando la siguiente ecuación:

$$SHI = \frac{\eta_E^+}{3\eta_0} \quad (6)$$

45 donde η_E^+ es la viscosidad de alargamiento y η_0 es la viscosidad de cizalla. Los valores del índice de endurecimiento por deformación (SHI) se calcularon a una velocidad de deformación de Hencky de 1 s⁻¹ y tiempo de 1 s.

50 Los valores de SHI de diversas composiciones de HOPE con o sin agente de nucleación NA-1TM NA-1 y/u óxido de cinc se enumeran en las Tablas 3, 4 y 5. Después de mucha experimentación, se descubrió que las composiciones

de HOPE se producían usando determinadas cantidades de agente de nucleación NA-1[™] NA-1 y óxido de cinc tienen valores de SHI mejorados sinérgicos como se enumeran en las Tablas 3, 4 y 5 para las composiciones inventivas HDPE-2 + 500 ppm de NA-1 + 500 ppm de ZnO, HDPE-3 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO y HDPE-1 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO, respectivamente. El comportamiento de endurecimiento por deformación de las resinas de HOPE nucleadas con óxido de cinc aumenta considerablemente. Este comportamiento se observa en diferentes resinas de flujo de masa fundida de carga alta como se describe en las Tablas 3, 4 y 5, respectivamente. Las mediciones de viscosidad de alargamiento se realizaron a diferentes temperaturas de fusión que variaban de 140 a 200 °C para todas las resinas y diferentes formulaciones de aditivos descritas en el presente documento. Este intervalo de temperaturas de fusión se eligió para comprender la capacidad de las resinas o de la forma preliminar fundida para resistir el curvado por reblandecimiento (debido a la gravedad) después de la extrusión (antes de los procesos de moldeo y enfriamiento).

El agrietamiento por tensión ambiental ocurre por un mecanismo de fractura frágil y se atribuye al desenredo de enlaces interlaminares. La mayoría de los enlaces interlaminares residen en las superficies de laminillas laterales y la probabilidad de aumentar los enlaces interlaminares aumenta con el área de laminilla (Cheng *et al.*, *Tunnelling and Underground Space Technology* 26, 2011, 582-593). Se encontró que las formulaciones de HDPE (con NA-1 y ZnO) mostradas en los ejemplos tenían un área de laminilla mejorada (es decir, un espesor de laminilla promedio menor) que las formulaciones de HDPE descalzo y HDPE con NA-1 únicamente. El término "descalzo" significa "sin aditivos NA-1 y/o ZnO". Se ha publicado que un área de laminilla mayor (o un espesor de laminilla menor) aumenta la ESCR de las resinas de polietileno debido a la interconectividad de fases potenciada. Se observa un claro aumento en el área de laminilla (y una disminución en el espesor de laminilla) para las formulaciones inventivas de HDPE de diferentes índices de flujo de fusión de carga alta como se enumeran en la Tabla 6. Lo que es más importante, parece haber un efecto sinérgico en el área de laminilla/espesor de laminilla de las formulaciones de HOPE cuando se usa una combinación de un agente de nucleación orgánico/ZnO tal como sal de calcio del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico con el agente dispersante estearato de cinc (NA-1). Este comportamiento se observa en las tres resinas de alto flujo de fusión que se muestran en los ejemplos (refiérase a la Tabla 6). La relación del área de laminilla de la formulación de HOPE (con NA-1 y ZnO) con respecto a la de HDPE descalzo es de al menos 1,04, es decir, al menos un aumento del 4 % en el área de laminilla de la formulación de HOPE (con NA-1 y ZnO) en comparación con HDPE descalzo.

TABLA 2 Propiedades clave

Grado	HDPE -2	HDPE -2	HDPE -2	HDPE -3	HDPE -3	HDPE -3	HDPE -1	HDPE -1	HDPE -1
N.º de muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HLMI (g/10 min)	5	5	5	7,5	7,5	7,5	10	10	10
Densidad (g/cc)	0,955	0,955	0,955	0,954	0,954	0,954	0,952	0,952	0,952
Agente de nucleación/ZnO/Aditivo (ppm)	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1	NA-1
	0	500	500	0	1000	1000	0	1000	1000
	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO
	0	0	500	0	0	300	0	0	300
Pico de MP (°C) ^a	132,9	133,5	133,2	131,8	132,1	131,9	130,6	131,1	131,2
Calor de fusión, ΔH (J/g) ^b	212,2	211,9	209,7	218,3	220,3	218,1	215,3	214,8	216,6
Cristalinidad (%) ^c	73,2	73,1	72,3	75,3	76,0	75,2	74,3	74,1	74,7
Inicio de la cristalización (°C) ^d	122,2	122,8	122,9	121,6	122,7	122,7	120,8	122,1	122,3
Espesor de laminilla promedio (nm)	26,2	26,3	23,9	30,7	31,2	28,9	29,2	29,6	27,5
Área de laminilla (m ² /mol)	1,02E +10	1,01E +10	1,11E +10	7,77E +09	7,63E +09	8,54E +09	7,27E +09	7,19E +09	7,75E +09
Relación de área de laminilla ^e	1,00	0,99	1,09	1,00	0,98	1,10	1,00	0,99	1,07

a. Temperatura máxima de la endoterma de DSC del segundo ciclo de calentamiento medido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

b. Calor de fusión obtenido del área bajo la endoterma de DSC del segundo ciclo de calentamiento medido a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

c. Calor de fusión dividido por 290 J/g.

d. El inicio de la temperatura de cristalización son temperaturas de comienzo de la primera exoterma de DSC medida a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

e. Relación del área de laminilla de dicha formulación de copolímero de etileno con respecto a la del mismo copolímero de etileno, pero que no contiene ni dicho agente de nucleación ni dicho óxido de cinc.

TABLA 3

<u>Valores de índice de endurecimiento por deformación medidos usando SER a una tasa de deformación de Hencky, $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ y Tiempo $t = 1 \text{ s}$ de HDPE-2 con y sin Agentes de nucleación/ZnO/Aditivos</u>			
Temperatura de ensayo (°C)	HDPE-2 (Ejemplo comparativo 1)	HDPE-2 + 500 ppm de NA-1 (Ejemplo comparativo 2)	HDPE-2 + 500 ppm de NA-1 + 500 ppm de ZnO (Ejemplo inventivo 1)
140	1,11	1,12	1,18
150	1,11	1,13	1,16
160	1,11	1,12	1,16
180	1,10	1,12	1,15
200	1,10	1,11	1,13

TABLA 4

<u>Valores de índice de endurecimiento por deformación medidos usando SER a una tasa de deformación de Hencky, $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ y Tiempo $t = 1 \text{ s}$ de HDPE-3 con y sin Agentes de nucleación/ZnO/Aditivos</u>			
Temperatura de ensayo (°C)	HDPE-3 (Ejemplo comparativo 3)	HDPE-3 + 1000 ppm de NA-1 (Ejemplo comparativo 4)	HDPE-3 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO (Ejemplo inventivo 2)
140	1,01	1,05	1,10
150	1,02	1,03	1,07
160	1,02	1,03	1,06
180	1,01	1,02	1,05
200	1,01	1,02	1,04

TABLA 5

<u>Valores de índice de endurecimiento por deformación medidos usando SER a una tasa de deformación de Hencky, $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$ y tiempo $t = 1 \text{ s}$ de HDPE-1 con y sin Agentes de nucleación/ZnO/Aditivos</u>			
Temperatura de ensayo (°C)	HDPE-1 (Ejemplo comparativo 5)	HDPE-1 + 1000 ppm de NA-1 (Ejemplo comparativo 6)	HDPE-1 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO (Ejemplo inventivo 3)
140	1,01	1,04	1,14
150	1,01	1,03	1,11
160	1,01	1,03	1,09
180	1,00	1,03	1,08
200	1,00	1,02	1,06

TABLA 6

<u>Valores de espesor de laminilla y área de laminilla de diferentes Formulaciones/Composiciones de HDPE con y sin Agentes de nucleación/ZnO/Aditivos (a) HDPE-1 (b) HDPE-3 y (c) HDPE-2</u>			
N.º	Resina/Composición	Prom. Espesor de laminilla (nm)	Área de laminilla (m ² /mol)
Ejemplo comparativo 1	HDPE-2	26,2	1,02E+10
Ejemplo comparativo 2	HDPE-2 + 500 ppm de NA-1	26,3	1,01E+10
Ejemplo inventivo 1	HDPE-2 + 500 ppm de NA-1 + 500 ppm de ZnO	23,9	1,11E+10
Ejemplo comparativo 3	HDPE-3	30,7	7,77E+09
Ejemplo comparativo 4	HDPE-3 + 1000 ppm de NA-1	31,2	7,63E+09
Ejemplo inventivo 2	HDPE-3 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO	28,9	8,54E+09

(continuación)

Valores de espesor de laminilla y área de laminilla de diferentes Formulaciones/Composiciones de HDPE con y sin Agentes de nucleación/ZnO/Aditivos (a) HDPE-1 (b) HDPE-3 y (c) HDPE-2			
N.º	Resina/Composición	Prom. Espesor de laminilla (nm)	Área de laminilla (m ² /mol)
Ejemplo comparativo 5	HDPE-1	29,2	7,27E+09
Ejemplo comparativo 6	HDPE-1 + 1000 ppm de NA-1	29,6	7,19E+09
Ejemplo inventivo 3	HDPE-1 + 1000 ppm de NA-1 + 300 ppm de ZnO	27,5	7,75E+09

5 La descripción no limitante anterior ilustra nuevas composiciones de HDPE que contienen una combinación de un agente de nucleación seleccionado y óxido de cinc que son adecuadas para su uso en la fabricación de artículos o recipientes moldeados rígidos con endurecimiento por deformación mejorado, módulo elástico y área/espesor de laminilla para la preparación de piezas tales como Bidones, IBC y Tanques de combustible moldeados por soplado.

Las presentes composiciones poliméricas tienen un comportamiento de endurecimiento por deformación potenciado.

10 Aplicabilidad industrial

Se proporcionan composiciones de polietileno de alta densidad que pueden emplearse en procesos de moldeo por soplado para producir artículos moldeados por soplado tales como, por ejemplo, bidones, tanques o recipientes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo por soplado que comprende:
 - 5 A) un copolímero de etileno catalizado con cromo que tiene
 - i) un índice de fusión de carga alta, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg, de 2 a 10 gramos/10 minutos;
 - 10 ii) una densidad de 0,944 a 0,955 g/cc;
 - B) de 100 a 5000 ppm de agente de nucleación, que comprende una sal de HHPA; y
 - 10 C) de 100 a 1000 ppm de óxido de cinc.
- 15 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho copolímero de etileno tiene un índice de fusión de carga alta de 3 a 6 gramos por 10 minutos.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho agente de nucleación comprende la sal de calcio del ácido hexahidroftálico.
- 20 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho copolímero de etileno es unimodal.
5. Un artículo moldeado por soplado preparado a partir de la composición de la reivindicación 1.
- 25 6. Un artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicho artículo moldeado por soplado se selecciona de los grupos que consisten en botellas, bidones, recipientes intermedios a granel y juguetes.
7. Un artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho copolímero de etileno es unimodal.
- 30 8. Un artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la relación del área de laminilla de dicha formulación de copolímero de etileno con respecto a la del mismo copolímero de etileno, pero que no contiene ni dicho agente de nucleación ni dicho óxido de cinc, es superior o igual a 1,04.
- 35 9. Un artículo moldeado por soplado de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicha relación es de 1,04 a 1,3.
10. Un proceso para preparar un artículo moldeado por soplado, en donde dicho proceso comprende:
 - I) preparar una forma preliminar a partir de una composición de moldeo por soplado que comprende
 - 40 A) un copolímero de etileno catalizado con cromo que tiene
 - i) un índice de fusión de carga alta, medido mediante la norma ASTM 1238 a 190 °C usando una carga de 21,6 kg, de 2 a 10 gramos/10 minutos;
 - 45 ii) una densidad de 0,944 a 0,955 g/cc;
 - B) de 100 a 5000 ppm de agente de nucleación; y
 - C) de 100 a 1000 ppm de óxido de cinc, y
 - 50 II) someter dicha forma preliminar a un proceso de moldeo por soplado.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho agente de nucleación comprende la sal de calcio del ácido hexahidroftálico.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho copolímero de etileno es unimodal.
- 55 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicha forma preliminar se calienta a una temperatura de 180 °C a 300 °C.
- 60 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde dicho proceso produce un artículo moldeado por soplado seleccionado del grupo que consiste en botellas, bidones, recipientes intermedios a granel y juguetes.