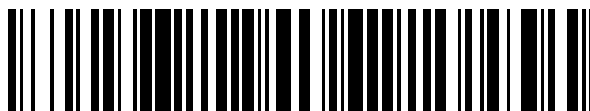


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 568**

51 Int. Cl.:  
**C08F 110/02** (2006.01)  
**A61J 1/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10004120 .1**  
96 Fecha de presentación: **19.04.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2239283**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **LDPE de alta presión, para aplicaciones médicas**

30 Prioridad:  
**10.11.2009 EP 09014063**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2012**

73 Titular/es:  
**BASELL POLYOLEFINE GMBH  
BRÜHLER STRASSE 60  
50389 WESSELING, DE**

72 Inventor/es:  
**Wörz, Alexander;  
Beuzelin, Catherine;  
Schmidt, Christian-Ulrich;  
Maurer, Thomas;  
Müller, Jörn;  
Freudenstein, Mike y  
Mannebach, Gerd**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 380 568 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

LDPE de alta presión, para aplicaciones médicas.

La presente invención, se refiere al sector de envases médicos. Ésta reivindica un nuevo LDPE polimerizado mediante radicales, apropiado para fabricar botellas y recipientes contenedores sellables, por ejemplo, para líquidos.

- 5 Los líquidos estériles, médicos, para su uso en infusiones o inyecciones, se envasan, usualmente, en envases de plástico, mediante un procedimiento especial, el cual se conoce como BFS: soplado – llenado - sellado (BFS, del inglés, “blow-fill-seal”). Una importante característica de procedimiento de soplado-llenado-sellado, es el moldeo estéril y exento de pirógenos de las botellas o ampollas, directamente, a partir del PE ó PP extrusionado, en moldes de soplado enfriados con agua, mediante un llenado estéril, inmediato, del producto, seguido de un sellado hermético del recipiente contenedor, en una etapa y, lo más importante, bajo unas condiciones asépticas, en la misma máquina, inmediatamente, sin ningún retardo. La tecnología, se conoce como siendo natural, como la naturaleza del producto de llenado, finalmente. Tales tipos de botellas o ampollas selladas, fabricas a base de polímero flexible, necesitan entonces ser subsiguientemente esterilizadas, a pesar todo, a saber, mediante el sometimiento de las botellas llenadas, selladas, durante un transcurso de tiempo que se extiende, por lo menos, a un período de 30 minutos, a una temperatura de aproximadamente 115 – 121°C, en vapor de agua saturado, en un recipiente autoclave. En el caso de sustancias sensibles, se aplican regímenes de bajas temperaturas, como por ejemplo, en soluciones de dextrosa, comprendidas en la mayoría de las recetas de infusiones médicas, los cuales no pueden resistir unas temperaturas de 121°C y que tienen que esterilizarse a una temperatura de 115,5°C, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos. Pero, incluso este bajo umbral de temperatura, no puede alcanzarse, con los conocidos materiales de PE, los cuales requieren incluso más bajas temperaturas de esterilización, cercanos a un nivel de 110°C, requiriendo, por consiguiente, unos tiempos de esterilización mucho más prolongados.

- La resistencia a la temperatura / temperaturas de reblandecimiento y de fusión del material de LDPE utilizado, es de primordial importancia para que no existan fugas de la botella, durante la esterilización, en vistas a una formación de la presión interna, por lo menos durante la fase inicial de calentamiento del proceso de esterilización, y necesita una mejora adicional. Los materiales de PE, se buscan para que permitan, del mismo modo, un gradiente más rápido de la creación de la temperatura de esterilización y / o uso de unas temperaturas de esterilización más altas, con objeto de recortar los tiempos del proceso de esterilización, en la fabricación, al mismo tiempo que se preserve, de una forma preferible, una excelente procesabilidad del polímero, para la concomitancia del moldeo por soplado. No ha podido ser posible, el inventar un material de este tipo, mediante el arte correspondiente a la técnica anterior.

- Es un objeto de la presente invención, el proporcionar un nuevo material de LDPE y, correspondientemente en concordancia, un nuevo procedimiento para su fabricación, permitiendo, el citado nuevo material, una esterilización mediante calor, más rápida / y / o una esterilización a una mayor temperatura, que las correspondientes a la de los materiales correspondientes al arte anterior de la técnica, al mismo tiempo que se preserve una buena procesabilidad, en términos de un caudal de flujo del fundente, que sea suficientemente alto. Este objetivo, se ha solventado mediante un nuevo material de LDPE, que tiene una densidad mayor, correspondiente a una cristalinidad mayor y una temperatura de fusión mayor, respectivamente, mientras que, al mismo tiempo, preserva el comparativamente alto caudal de flujo de los materiales correspondientes al arte anterior de la técnica. El material, no se ha conocido anteriormente. Hasta ahora, la combinación de propiedades, no ha podido realizarse, mediante simplemente los conocidos procedimientos de fabricación.

- En concordancia con la presente invención, se inventa un polietileno de baja densidad (LDPE, - (del inglés, Low density polyethylene)-) para su uso en moldeo por soplado, del tipo soplado – llenado – sellado, obtenido mediante la polimerización etileno, por radicales, LDPE éste, el cual tiene una densidad de por lo menos 0,932 g/cm<sup>3</sup>, o superior, de una forma preferible, de por lo menos 0,933 g/cm<sup>3</sup>, o superior, que tiene una distribución del peso molecular Mw/Mn correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 3 a 15, y que tiene un MI (índice de fluidez) (190°C / 2,16 kg) de > 0,45 g / 10 minutos, de una forma preferible, de > 0,80 g / 10 minutos, de una forma mayormente preferible, de > 0,90 g / 10 minutos.

El índice de fluidez del fundente, ó MI (índice de fluidez)(190°C / 2,16 kg), en combinación con el límite inferior anteriormente facilitado, arriba, para el mismo, es el correspondiente a un valor que va hasta 1,5 g / 10 minutos, de una forma preferible, hasta 1,25 g / 10 minutos, de una forma preferible, hasta 1,1 g / 10 minutos.

- El LDEP de la invención, de una forma típica, y preferiblemente, es un homopolímero. De una forma preferible, el LDPE de la invención, abarca porciones de carbonilo, distintos residuos de álcalis, debido al agente de transferencia de cadena que se ha usado durante la polimerización por radicales, agente de transferencia de cadena éste, el cual se selecciona de entre el grupo consistente en aldehído ó alcano C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, de una forma preferible, un alcano C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, que comprende un grupo C-H, primario o secundario. De una forma más preferible, el agente de transferencia de cadena, es un aldehído C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, siendo éste, de una forma preferible, propanal.

De una forma preferible, la densidad del LDPE de la invención, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,932 hasta 0,936 g/cm<sup>3</sup>, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro

de unos márgenes que van desde 0,932 hasta 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y de una forma mayormente preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,933 hasta 0,934 g/cm<sup>3</sup>. Los mencionados rangos preferidos de densidades, se aplican, de una forma particular, en combinación con los anteriormente mencionados rangos preferidos para los límites del índice de fluidez (del fundente) MI (190°C / 2,16 kg), de una forma particular, mediante el logro de un índice de fluidez (del fundente), de por lo menos un valor > 0,80 g / 10 minutos, y de hasta un valor de > 1,25 g / 10 minutos. De una forma preferible, el LDPE, tiene una temperatura de fusión, en DSC, correspondiente a un valor > 118°C. Para los detalles de las mediciones, favor conferirse a la descripción del procedimiento proporcionado en la sección experimental. De una forma típica, el LDPE de la presente invención, muestra un pico, en DSC. Dicho pico, definido como 2° pico de temperatura del calor de fusión (TM2), se encuentra dentro de un rango de temperatura que va desde los 118°C hasta los 122°C, acomodándose ésta, de una forma preferible, en un rango de temperaturas que va desde los 119°C hasta los 120°C.

La distribución de la masa molecular del LDPE de la invención es, de una forma preferible, en el modo típico de trabajo de la invención, por lo menos substancialmente monomodal, en términos de números de picos correspondientes a la verdadera curva óptima, y tiene un valor de polidispersión de MWD, relativamente estrecho, correspondiente un valor que va de 6 a 15, de una forma preferible, de 7 a 11, y de una forma mayormente preferible, de 8 a 10.

De una forma preferible, el LDPE, tiene una Mw, correspondiente a un valor que va de 60.000 hasta 130.000 g/mol, de una forma preferible, de 80.000 hasta 120.000 g/mol. Es importante el tomar debida nota de que, el Mw, se determina mediante GPC, empleando detección y cuantificación de dispersión de la luz, como respuesta a los contenidos de LCB del presente LDPE. El procedimiento, se presenta, en mayor detalle, en la sección experimental.

De una forma mayormente preferible, la temperatura Vicat A del LDPE de la presente invención, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 109 hasta 112°C. La temperatura Vicat o temperatura de reblandecimiento, es dependiente de la temperatura de fusión determinada mediante DSC, y cambia, linealmente con ésta, en los rangos relevantes, en el presente contexto. Así, por lo tanto, la temperatura de fusión, en sí misma, se ya indicativa de una temperatura Vicat correspondientemente inferior.

De una forma preferible, la viscosidad de cizallamiento cero,  $\eta_0$ , del LDPE de la presente invención, es la correspondiente a un valor < 9·10<sup>4</sup> Pas, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor < 7·10<sup>4</sup> Pas, en donde,  $\eta_0$ , es la viscosidad de cizallamiento cero @ 190°C, determinada vía la norma empírica Cox-Merz-rule @ 190°C, a partir de las mediciones de viscosidad del complejo. La viscosidad del complejo  $\eta^*$  @ 190°C, puede determinarse mediante cizallamiento dinámico (sinusoidal) de una muestra de polímero en, por ejemplo, un reómetro de doble placa, tal como el del tipo Anton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz / Austria), según se describe, con la totalidad de detalles, en la sección experimental. En concordancia con la norma Cox-Merz-Rule, cuando la velocidad de rotación  $\omega$ , se expresa en unidades de Radianes, a reducidas tasas de cizallamiento, el valor numérico de  $\eta^*$ , es igual al de la velocidad intrínseca, convencional, en base a las mediciones capilares de reducido cizallamiento. La persona experta en el arte especializado de la técnica de la reología, se encuentra bien familiarizada en la determinación de la viscosidad de cizallamiento cero, en esta forma (Cox et al., 1958, J. Polymer Science 28, 619).

El material de LDPE de la invención, aparte de realizar la alta densidad y la alta temperatura de fusión en DSC, conjuntamente con un alto MI (190 / 2,16), permite, de una forma particular, el uso de éste, en aplicaciones de moldeo por soplado, especialmente, en las aplicaciones de BFS. Los moldeos por soplado, de una forma particular, de botellas o de ampollas, de una forma mayormente preferible, de botellas o ampollas de un volumen comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,001 l hasta los 10 l, fabricadas a partir del LDPE de la presente invención, o que comprenden éste son, adicionalmente, una objeto de la presente invención. De la misma forma, se ha inventado un procedimiento ingenioso, el cual permite, por vez primera, la invención de tal nuevo tipo de polímero de LDPE, siendo éste un objeto adicional de la presente invención. – El LDPE de la presente invención, sobresale, adicionalmente, por su característico excelente módulo E (módulo de elasticidad), el cual, aparte de la reducida tendencia del material, a reblandecer, después del calentamiento, es un material para evitar las fugas de las botellas selladas, después de la esterilización y el cambio de presurización de los recipientes contenedores autoclaves utilizados a dicho efecto. Adicionalmente, además, éste permite un fácil procesado en las aplicaciones de moldeo por soplado, debido a su reducida viscosidad de cizallamiento cero del complejo,  $\eta_0$ , si se compara con los materiales comparables correspondientes al arte anterior de la técnica, de incluso densidad menor. El nuevo material de LDPE, preserva, o incluso mejora, gradualmente, el factor de relación de hinchamiento, aceptable, de materiales correspondientes al arte anterior de la técnica, relevantes para las aplicaciones de moldeo por soplado.

En concordancia con una forma de presentación anteriormente mencionada de la invención, se reivindica un procedimiento par la fabricación de LDPE en concordancia con la presente invención, caracterizado por el hecho de que, éste, comprende las etapas de conducir una polimerización de etileno, a alta presión, mediante

I. Añadir, a un reactor tubular que tiene por lo menos tres zonas de reactor consecutivas, tal y como éstas se definen mediante el número de entradas de reactivo disponibles, de una forma preferible, a un reactor tubular, que

tenga precisamente tres zonas de reactor, en una primera entrada para la primera zona del reactor, una mezcla de peróxidos, que comprende por lo menos un primer peróxido que tiene un tiempo medio de desintegración de < 0,1 horas, a una temperatura de 105°C, y que comprende, adicionalmente, por lo menos un segundo peróxido, que tiene un segundo tiempo medio de desintegración de < 0,1 horas, a una temperatura de 105°C,

- 5 II. añadir, al citado reactor, en una segunda entrada, y en cualquier entrada adicional disponible, una mezcla de peróxidos, consistente, esencialmente, en por lo menos un segundo peróxido, que tiene un tiempo medio de desintegración, de > 0,1 horas, a una temperatura de 105°C, en clorobenceno, el cual puede el mismo, o diferente, con respecto al segundo peróxido utilizado en la etapa I),

III. recolectar el producto de polietileno, del reactor.

- 10 El tiempo medio de desintegración, se determina en mono-clorobenceno, en concordancia con el conocido test de ensayo "test de ensayo de almacenaje de la acumulación de calor", según se indica en la "United Nations recommendations on transport of dangerous goods", Manual of Tests and Criteria, - Recomendaciones de las Naciones unidas, en cuanto a lo referente mercancías peligrosas", Manual de Ensayos y Criterios -, Nueva York y Ginebra. A raíz de lo descrito anteriormente, arriba, se entenderá el hecho de que, los términos "primer peróxido",  
15 "segundo peróxido", pertenecen a clases genéricas de peróxidos que se ajustan a la definición de los respectivos tiempos medios degradación.

- De una forma más preferible, el procedimiento descrito anteriormente, arriba, se entenderá con la condición de que, todos los citados iniciadores de peróxidos utilizados, ambos, los primeros y los segundos, tienen una temperatura de media vida, a un minuto, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde  
20 aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 160°C. La persona experta en el arte especializado de la técnica, se refiere, a menudo, a la temperatura de media vida, como simplemente "Media Vida", la cual corresponde a la temperatura, a la cual, se descompondrá el mitad del peróxido, en un transcurso de tiempo específico, el cual es un tiempo de 1 minuto, precisamente, en el presente contexto. De una forma rutinaria, el arte correspondiente a la técnica anterior, puede referirse a la "vida media", tal y como comúnmente se le hace referencia, a periodos de base  
25 correspondientes a un transcurso de tiempo de 10 horas o de 1 hora, pero, no obstante, en el presente contexto, vida media, se entenderá como haciendo referencia a un período de tiempo de 1 minuto. De una forma típica, la vida media de los peróxidos, se reporta en un gráfico de semi-logaritmo de Arrhenius, con respecto a la temperatura.

- El funcionamiento operativo de un reactor tubular para la polimerización de etileno por radicales, es conocido, en el arte especializado de la técnica. Una descripción comprensiva apropiada, de una forma particular, para el diseño y el  
30 funcionamiento operativo de reactores tubulares, puede encontrarse, por ejemplo, en el documento de patente internacional WO 01 / 60 875, y en la obra "Ullmans Encyclopaedie der technischen Chemie", - Enciclopedia técnica de la química técnica -, Verlag Chemie GmbH, Weinheim / Alemania, Banda 19 (1980), páginas 169 – 178. Se prefiere, de una forma particular, el hecho de que, un reactor tubular en concordancia con la presente invención, tenga el diseño tal y como se proporcionar y se prefiere, en el citado documento de patente internacional WO 01 / 60  
35 875. Después del arranque o inicio, la polimerización, es altamente exotérmica, y así, de este modo, se requiere, por lo tanto, un riguroso control de una temperatura máxima o pico de temperatura. El perfil interior del reactor, puede ser relevante, según se describe en el documento de patente internacional WO 05 / 065 818. El iniciador, se dosifica repetidamente, a lo largo de la longitud del reactor tubular, en las diferentes entradas de las zonas de reacción diseñadas, a lo largo del tubo del reactor. El iniciador de peróxido, se dosifica, usualmente, a una tasa correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,5 hasta 100 ppm (por peso).  
40 Previamente a la inyección de etileno gaseoso altamente comprimido, en el espacio interior del reactor, es importante el prevenir una polimerización prematura, desencadenada por el equilibrio de masas, del etileno y el comonomero, en el caso de encontrarse éste último presente, en la etapa de compresión. Es por lo tanto posible, y se prefiere, la adición de estabilizantes, o los cuales se les denomina también, de otro modo, inhibidores, tales como los consistentes en aminas estéricamente impedidas, o mezclas de éstas, al gas monómero, según se describe, por ejemplo, en el documento de patente alemana DE – 196 22 441 y el documento de patente internacional WO 01 / 60  
45 875, en particular, de una forma preferible, en unas cantidades de < 50 ppm. Correspondientemente en concordancia, los inhibidores, pueden dosificarse, como una solución, en disolventes orgánicos, orgánicos, alifáticos, tal como el isodecano, en la etapa o zona de de compresión, previa a la etapa o zona del reactor. Es también no  
50 obstante posible, el utilizar otros radicales estables, tales como el NO ó el O<sub>2</sub>. Especialmente, con oxígeno, serán suficientes unas concentraciones reducidas, correspondientes a un valor de < 10 ppm de oxígeno, siendo suficientes, de una forma preferible, unas concentraciones correspondientes a un valor de < 5 ppm de oxígeno, para permitir un efecto inhibitorio suficiente, en la zona o etapa de compresión, a unas temperaturas correspondientes a un valor por debajo de los 170°C, sin convertirse en una molécula de iniciador separada, en una forma de dosis desencadenada, a las altas temperaturas que prevalecen en el espacio del reactor. La iniciación mediante oxígeno,  
55 requeriría una mayor concentración de oxígeno, correspondiente a una tasa de por lo menos 20 ppm, en el espacio del reactor; en concordancia con la presente invención, se prefiere, de una forma contundente, el no tener oxígeno, o tener un tasa de oxígeno de un valor de por lo menos < 10 ppm, en el reactor tubular, o en el espacio del reactor, durante la polimerización. Una forma de funcionamiento operativo de este modo, del proceso de polimerización, se describe en el documento de patente estadounidense US 5.100.978, incluyendo unas fuertes subidas y bajadas de  
60 la temperatura del reactor, entre las toberas de inyección, tenidas en cuenta en el diseño. La temperatura mínima,

para iniciar la reacción de polimerización, es la correspondiente a unos niveles comprendidos dentro de unos márgenes que van desde los 125°C hasta los 170°C, ajustándose ésta, de una forma preferible, a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 135°C hasta los 150°C. De una forma concomitante, es importante el hecho de controlar la temperatura de reacción, durante la polimerización exotérmica, de tal forma que ésta permanezca a un nivel correspondiente a un valor de < 230°C, en el presente contexto. En concordancia con la presente invención, se prefiere, adicionalmente, el utilizar un reactivo de transferencia de cadena, durante la polimerización, con objeto de controlar la longitud media de cadena del polietileno. Los términos transferencia de cadena y reactivo de transferencia de masa, se utilizarán como sinónimos, para los propósitos de la presente invención. Tal y como sucede con cualquier compuesto iniciador, tal tipo de reactivo de transferencia de masa, se encuentra involucrado en el inicio de la polimerización por radicales, incorporándose en el producto. Los agentes de transferencia de masa apropiados, pueden ser, por ejemplo, dialquilcetonas, alcanos o alcanos. Los ejemplos de éstos, son los MEK (metil-etil-cetona), propanal-1 ó isopropano. De una forma preferible, tal tipo de reactivo de transferencia de masa, o de transferencia de cadena, se selecciona de entre el grupo consistente en aldehído C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, ó alcano C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>, seleccionándose éste, de una forma preferible, de entre el grupo consistente en aldehído C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> y / ó alcano C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub> ramificado. De una forma mayormente preferible, se utiliza el propanal-1. La noción de "homopolímero de LDPE", en el contexto de la presente invención, y en concordancia con una forma de presentación particularmente preferida para el producto de la presente invención, de una forma correspondientemente en concordancia, tal tipo de homopolímero de polietileno de baja densidad, se define como incluyendo trazas de impurezas de otras olefinas conocidas, las cuales, según se sabe, se encuentran presentes, de una forma rutinaria, en el etileno industrialmente producido. Correspondientemente en concordancia, el homopolímero de LDPE de la presente invención, se encuentra desprovisto de la presencia de comonómeros olefínicos, representando éstos un porcentaje < 0,5%, en peso (referido a peso / peso), en base al peso total del LDPE, siendo dicho porcentaje, de una forma preferible, > 0,1%, en peso (referido a peso / peso), yendo, dichos porcentajes, más allá de las trazas de impurezas olefínicas usualmente acarreadas, conjuntamente con el etileno suministrado por parte de los "crackers" o unidades de fraccionamiento industriales. La presencia o ausencia de tales tipos impurezas, puede determinarse mediante análisis de C<sup>-13</sup>-NMR, tal y como se conoce, de una forma rutinaria, por parte de la persona experta en el arte especializado de la técnica. El término "homopolímero de LDPE", incluye, como contraste de ello, a la presencia de porciones moleculares, integrales, en el producto polímero final, procedente de los reactivos de iniciación y / o de transferencia de masa. Unas consideraciones similares, se aplican a la incorporación de oxígeno, tanto cuando se utiliza deliberadamente como un iniciador, como también, allí en donde, se encuentra posiblemente presente, únicamente en cantidades correspondientes a trazas, es decir, cuando se éste se utiliza, principalmente, de una forma correspondiente a una dosis controlada, pero como iniciador, tal y como se ha mencionado anteriormente, arriba.

Adicionalmente, además, es posible el hecho de que, el disolvente utilizado, para la solubilización de iniciadores, funcione como un reactivo de transferencia de masa, durante la polimerización. No obstante, cualquiera de tales tipos de reactivos de transferencia de masa, especialmente, los alcanos, que no se distinguen del comonómero, por sí mismos, una vez que se han incorporado en el producto, presente en el reactor, se dosifica, de una forma preferible, en una cantidad correspondiente a un valor < 100 ppm, de una forma más preferible, en una cantidad correspondiente a un valor < 50 ppm, y de una forma mayormente preferible, en una cantidad correspondiente a un valor < 15 ppm, y así, de este modo, puede no comprometer el nivel del umbral preferido, para impurezas derivadas de comonómeros o de productos semejantes a monómeros, en el producto final.

#### Sección experimental

Se procedió a llevar a cabo las mediciones, mediante GPC-MALLS, en un instrumento de laboratorio de la firma Polymer Laboratories, del tipo PL-CPV C210, en concordancia con las instrucciones de la norma ISO-16014-1,2,4:2003, en GPC de alta temperatura, de polietileno, bajo las siguientes condiciones: columna de estireno-divinilbenceno, 1,2,4-triclorobenceno (TCB) como disolvente, caudal de flujo 0,6 ml/minuto, a una temperatura de 135°C, mediante detección con detector de dispersión de la luz, con láser multi-ángulos (MALLS). Se prepararon soluciones de polietileno (PE), con concentraciones de un valor comprendido dentro de unos márgenes que iban desde 1 a 5 mg/10 ml, en dependencia de las muestras, a una temperatura de 150°C, durante un transcurso de tiempo de 2 – 4 horas, antes de transferirse a los viales de inyección SEC, asentados sobre un carrusel calentado a una temperatura de 135°C. La concentración de polímero, se determinó mediante detección infrarroja, mediante un detector del tipo PolymerChar IR4, y la dispersión de la luz, se midió mediante detección infrarroja, con un detector MALLS multi-ángulo, del tipo Wyatt Dawn EOS multi angle (de la firma Wyatt Technology, Santa Barbara, California). Se utilizó, para el ensayo, una fuente de rayos láser, de 120 mW de potencia, y de una longitud de onda de 650 nm. El índice de refracción específico, se tomó como siendo el correspondiente a un valor de 0,104 ml/g. La evaluación de datos, se realizó con un dispositivo Wyatt ASTRA 4,7,3 y un programa informático con un software CORONA 1,4.

La anchura de la distribución de masa molar (MWD) o polidispersión, se define como Mw/Mn. La definición de de Mw, Mn, Mz, MWD, puede encontrarse en la obra "Handbook of PE", - Manual de polietileno -, ed. A. Peacock, páginas 7 – 10, Marcel Dekker INC. New York / Basel 2000. Se procedió a llevar a cabo la determinación de Mn y de Mw/Mn, según se calcula a partir de instrucciones proporcionadas por dicho manual (y a partir de la Mw, según se obtiene mediante el procedimiento de GPC, de dispersión de la luz, diferenciada, descrito anteriormente, arriba), mediante cromatografía de permeación en gel, utilizando un procedimiento que se encuentra esencialmente descrito

en la norma DIN 55672-1: 1995 – 02 (publicado en Febrero de 1995). Las modificaciones, cuando se trabaja con dichos patrones standard correspondientes a la mencionada norma DINA, son como sigue: Disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB), temperatura del aparato y de las soluciones, 135°C, y como detector de concentración, un dispositivo detector de rayos infrarrojos IR-4, procedente de la firma PolymerChar (Valencia, Paterna, 46980, España), con capacidad para utilizarse con TCB. Se utilizó un dispositivo del tipo A WATERS Alliance 2000, equipado con la siguiente pre-columna SHODEX UT – G, y separaciones de columna SHODEX UT 806 M (3x) y SHODEX UT 807, conectadas en serie. El disolvente, se destiló, bajo la acción del vacío, bajo atmósfera de nitrógeno, y se estabilizó con una cantidad correspondiente a un 0,025%, en peso, de 2,6-di-tert.-butil-4-metilfenol. El caudal de flujo utilizado, era el correspondiente a un valor de 1 ml/minuto, la inyección, era de un valor de 500 µl, y la concentración de polímero, era la correspondiente a un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que iban desde 0,01% < conc. > 0,05%, en peso (referido a peso / peso). El calibrado del peso molecular, se estableció, mediante la utilización de los patrones estándar para poliestireno monodispersado (PS) de la firma Polymer Laboratories (actualmente, Varian, Inc. Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, Reino Unido), en un rango correspondiente a unos valores comprendidos dentro de unos márgenes que van desde 580 g/mol hasta 11600000 g/mol y, adicionalmente, hexadecano. La curva de calibrado, se adaptó, a continuación, a polietileno (PE, por medicación de el Procedimiento de Calibrado Universal (Benoit H., Rempp P. y Grubisic Z., en J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753(1967)). Los parámetros de Mark-Houwling que se utilizaron a dicho efecto, eran, para PS:  $k_{PS} = 0,000121 \text{ dl/g}$ ,  $\alpha_{PS} = 0,706$ , y para PE  $k_{PE} = 0,000406 \text{ dl/g}$ ,  $\alpha_{PE} = 0,725$ , válidos, en TCB, a una temperatura de 135°C. Se procedió, a continuación, a llevar a cabo el registro de datos, el calibrado y el cálculo, utilizando un sistema NTGPC\_Control\_V6.02.03 y NTGPC\_V6.4.24 (de la firma HS –Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Hauptstraße 36, D-55437 Ober-Hilbersheim), respectivamente. Adicionalmente, además, con relación a un procesado de extrusión conveniente, uniforme, a baja presión, de una forma preferible, la cantidad de polietileno de la invención, con un masa molar < Mio. g/mol, según de determina mediante GPC, para la determinación estándar de la distribución del peso molecular es, de una forma preferible, la correspondiente a un porcentaje que se encuentra por encima del 95,5%, en peso. Esto se determina durante el transcurso usual de la medición de la distribución de la masa molar, mediante la aplicación de un sistema de software informático, de la empresa 'HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH', Ober-Hilbersheim/Germany, - véase anteriormente, arriba.

El hinchamiento (factor de hinchamiento), se determinó en concordancia con la norma ISO 11443 – 1995, compárese en la sección 8, en "medición del hinchamiento del extrusionado".

El módulo E (módulo de elasticidad) referido a flexión, se midió, en concordancia con la norma ISO 527 – 1 y – 2 ( barra del tipo 1A, 1 mm/minuto, y módulo secante de un alargamiento correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,05% hasta un 0,25%), en una placa de muestra moldeada mediante compresión, obtenida en concordancia con la norma ISO 1872 – 2, a partir de gránulos tipo granza, de la forma que se obtienen en la salida del reactor).

La densidad, se determinó en concordancia con la norma ISO 1183.

La temperatura Vicat, se determinó mediante la utilización de la norma ISO 306 : 2004, procedimiento A50.

La tasa de fluidez del fundente (índice de fluidez)(MI), se determinó en concordancia con la norma ISO 1133 – 2005, a una temperatura de 190°C, y a una carga de 2,16 kg (MI), o de 21,6 kg (HLMI), de la forma indicada.

Se procedió a llevar a cabo un test de ensayo DSC, con objeto de determinar la temperatura correspondiente al punto de fusión,  $T_m$  a saber, 2º calor de fusión,  $T_m2$ ). Las entalpías de fusión de los polímeros ( $\Delta H_f$ ), se midieron mediante Calorimetría de Exploración Diferencial (DSC – (del inglés, Differential Scanning Calorimetry)-) en un DSC de flujo de calor (TA-Instruments Q2000), en concordancia con el procedimiento estándar (ISO 11357 – 3 (1999)). El soporte de la muestra (una cazoleta de aluminio), se carga con 5 a 6 mg de espécimen, y se sella herméticamente. Se procede, a continuación, a calentar la muestra, desde la temperatura ambiente, hasta una temperatura de 200°C, con un gradiente de calentamiento correspondiente a un valor de 20 K/minuto (segundo calentamiento). Después de un tiempo de soporte de un transcurso de tiempo de 5 minutos, a una temperatura de 200°C, lo cual capacita un fusión completa de los cristallitos, la muestra, se enfría, a una temperatura de -10°C, con un gradiente de enfriamiento correspondiente a un valor de 20 K/minuto (segundo calentamiento). Después de la construcción de base, se procede a medir el área bajo el pico de la segunda tanda de calentamiento, y se calcula la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ), en J/g, en concordancia con la norma ISO (11357 – 3 (1999)).

Se procede a llevar a cabo la medición de la viscosidad dinámica, con objeto de determinar la viscosidad del complejo  $\eta^*$ . La medición, se realiza mediante deformación dinámica (sinusoidal) de la mezcla de polímeros, en un reómetro de doble placa, tal como un reómetro del tipo Anton-Paar 300 (de la firma Anton Paar GmbH / Graz / Austria). En primer lugar, se procede a preparar la muestra (en forma de granulado (granza) o en forma de una materia en polvo), con objeto de prepararla para la realización de las mediciones, de la siguiente forma: se pesan 2,2 g de material, y se utilizan para cargar una placa de moldeo de unas dimensiones de 70 x 40 x 1 mm. La placa, se emplaza en una prensa, y ésta se calienta, hasta una temperatura de 200°C, durante un transcurso de tiempo de 1 minuto, bajo presión, correspondiente a un valor de 20 – 30 bar. Después de haberse alcanzado la temperatura de

200°C, la muestra, se prensa, a un valor de presión de 100 bar, durante un transcurso de tiempo de 4 minutos. Después de haberse finalizado el tiempo de compresión, se procede a enfriar el material, a la temperatura ambiente, y las placas, se retiran del molde. Se realiza un control visual de calidad, en las placas prensadas, con objeto de averiguar la existencia de posibles grietas, de impurezas, o de inhomogeneidades. Los discos de polímero, de una  
5 dimensiones de 25 mm de diámetro, y 0,8 mm de espesor, se cortan, a partir de la forma prensada, y se introducen en el reómetro, con objeto de llevar a cabo el análisis mecánico, dinámico (o de frecuencia de barrido).

La medición de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ), y la viscosidad del complejo  $\eta^*$ , como función de la frecuencia, se realiza en un aparato reómetro, rotativo, con tensión controlada, del tipo Anton Para MCR300, tal y como se ha mencionado anteriormente, arriba. El dispositivo en cuestión, se encuentra equipado con una geometría del tipo placa – placa, es decir, dos discos paralelos de un radio de 14,975 mm, cada uno, con una abertura estándar de 1,000 mm, entre éstos. Para esta abertura, se cargan ~0,5 ml de muestra, y se procede a calentar a la temperatura de medición (estándar, para PE:  $T = 190^\circ$ ). La muestra fundida, se mantiene a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos, con objeto de lograr una fusión homogénea. A continuación de ello, se inicia la frecuencia de barrido, mediante el instrumento citado, procediendo a tomar puntos entre 0,01 y 628 rad/s, logarítmicamente.  
10  
15

Se procede a aplicar una deformación periódica, en el rango lineal, con una amplitud de deformación correspondiente a un valor de 0,5 (o 5%).

La frecuencia, se varía, partiendo de un valor correspondiente a 638 rad/s (ó ~ 100 Hz), hasta un valor de 8,55 rad/s, y continuando, para el régimen de muy baja frecuencia, desde un valor de 4,631 rad/s, hasta 0,01 rad/s (ó 0,00159 Hz), con una tasa incrementada de muestreo, de tal forma que se tomen más puntos, para el rango de frecuencias.  
20

Se adquiere la amplitud de la tensión de cizallamiento resultante, y el retardo de fase, a partir de la deformación aplicada, y estos datos, se utilizan para calcular los módulos y la viscosidad del complejo, como función de la frecuencia.

Se eligen los puntos, a partir del rango de frecuencias logarítmicamente descendiente, desde las altas frecuencias, hasta las bajas frecuencias, y se adquieren los resultados de cada punto de frecuencia, que se exhiben, después de por lo menos 2 – 3 oscilaciones, con una valor de medición estable.  
25

#### Descripción genérica del procedimiento de polimerización

La presente invención, se refiere a la producción de polietileno de baja densidad LDPE, con un bajo índice de fluidez (del fundente). El producto, se sintetiza vía el proceso de polimerización de etileno, a alta presión, en un reactor tubular, conocido como un proceso patentado, que tiene el nombre de Lupotech TS®, utilizando propionaldehído, como agente de transferencia de cadena, y cócteles o combinados de peróxidos como iniciadores de radicales libres. El reactor, está provisto de un sistema de doble pared, en cuyo interior circula agua, con objeto de capacitar un control de la temperatura, de una forma especial, un control del pico de temperatura, en las diferentes zonas del reactor.  
30  
35

El reactor tubular utilizado, para los diferentes ejemplos, tiene las siguientes características:

- Tres zonas de reactor (longitud de cada una de ellas: 387 m – 413 m – 232 m)

- Longitud total del reactor: 1032 m

- Diámetro interno de la tubería: 40 mm

- Tiempo de residencia en el reactor tubular: 75 segundos

- todo el gas, del compresor de alimentación de gas, entra en la parte frontal de precalentador / reactor

- El reactor, se controla mediante los termopares instalados en intervalos regulares, a lo largo del costado del reactor tubular.

Se procede a preparar diferentes cócteles o combinaciones de peróxido, diluidos en isododecano, y éstos se introducen en la entrada de cada zona del reactor.  
45

Teniendo en cuenta la posición relativa de entrada, y la temperatura máxima en cada zona, se facilita una lista, abajo a continuación, de los peróxidos seleccionados (Trígonos® brand, fuente: Akzo Nobel, Amersfoort / The Netherlands):

50 TBPND: Peroxi-neodecanoato de tert.-butilo, 75 % puro, en disolvente de hidrocarburo alifático, CAS N° 26748-41-4

## ES 2 380 568 T3

TBPPI : Peroxipivalato de tert.-butilo, 25% puro, en disolvente de hidrocarburo alifático, CAS N° 927-07-1

TBPEH : Peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo, 70 % puro, en disolvente de hidrocarburo alifático, CAS N° 3006-82-4

TBPIN : Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de tert.-butilo, 30% puro, en disolvente de hidrocarburo alifático, CAS N° 13122-18-4

5 Con objeto de limitar la suciedad del reactor, se procede a reducir la presión del reactor, a intervalos regulares, regulada por la válvula de descarga. A continuación de haber pasado a través de la zona del reactor, la mezcla de polietileno y el etileno gaseoso, no convertido, se descargan, ambos, y se expanden, a través de la válvula de descarga al final del tubo del reactor, la cual reduce el nivel de presión a la presión de entrada del intercambiador de calor, o cercana a un nivel de 300 bar. De una forma concomitante con el paso a través de la válvula de descarga, debido al efecto de Joule Thomson, la temperatura de la mezcla, desciende en varias décadas, dependiendo de la presión del reactor, de la temperatura de salida del reactor, y de los grados específicos de polímero producidos.

Después de la válvula de descarga, la mezcla, se enfría, en primer lugar, en el intercambiador de calor, denominado post-enfriador, antes de entrar en el separador del producto a alta presión (HPPS), en donde, el fundente de polímero, se separa del etileno no reaccionado. La presión normal del HPPS, es la correspondiente a un valor de 300 bar. En esta etapa, el etileno no reaccionado, se separa, y se utiliza, de una forma preferible, para alimentar un circuito de reciclado a alta presión, que incluye etapas adicionales de purificación. El producto fundido, retenido en el HPPS, y que contiene siempre etileno disuelto / ocluido, se expande otra vez, a la presión de entrada del separador de baja presión (LPPS), en donde, éste, se libera del citado etileno residual. La presión del LPPS, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 bar hasta los 4 bar, y normalmente, ésta se mantiene a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 0,5 bar hasta los 2,5 bar. La salida de producto fundido, del LPPS, se encuentra directamente conectada a la entrada de la extrusora, a través de una válvula deslizante. La extrusora para la descarga el material polimérico de LDPE final, se trata de una extrusora de husillo helicoidal individual, del tipo Pomini, con un desgasificador de la parte posterior. Su placa de matriz de extrusión, se calienta mediante calor a alta presión. El granulado o granza de LDPE de esta forma producido, se somete a un test de ensayo químico y mecánico, tal y como se describe en las secciones que se facilitan posteriormente, más abajo. Un perfil típico de temperatura, para el funcionamiento operativo del reactor, para la presente invención, es el que se muestra en la figura 1. Debería tomarse debida nota, en cuanto al hecho de que, las sondas de temperatura, se encuentran uniformemente distribuidas, sobre la totalidad de la longitud del reactor anteriormente descrito, arriba, y así, de este modo, se corresponde con la distancia existente desde la entrada del reactor / descarga de alimentación de gas del compresor. El ejemplo comparativo, se trata de Lupolen 3200 F (comercialmente disponible en el mercado, de procedencia de la firma Basell Poliolefine GmbH, Alemania, de una densidad de 0,930 g/cm<sup>3</sup>, y un MI de 2,16 kg = 0,77), que es un LDPE de alta presión, obtenido, por ejemplo, mediante polimerización por radicales. Éste se utiliza como ejemplo comparativo, en la totalidad de las figuras 1-4.

### 35 Ejemplo 1

La polimerización, se llevó a cabo de la forma que se ha descrito, de una forma genérica, anteriormente, arriba, con las siguientes particularidades:

- Presión del reactor, en la descarga del gas de alimentación del compresor = 3055 bar
- Temperatura de salida del pre-calentador = 139°C
- 40 · Caudal de flujo del Propionaldehído = 20 l/h
- Temperatura máxima, en cada zona: 225°C / 235°C / 235°C
- La composición de los cócteles (combinaciones) de peróxidos, para cada una de las tres zonas, se proporciona en la tabla I, la cual se facilita abajo, a continuación:

Tabla I

45

|       | Zona   | Zona   | Zona   |
|-------|--------|--------|--------|
|       | [Kg/h] | [Kg/h] | [Kg/h] |
| IDD   | 8,78   | 7,14   | 8,09   |
| TBPND | 0,41   |        |        |



## ES 2 380 568 T3

|       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|
| TBPPI | 0,21  |       |       |
| TBPEH | 0,55  | 0,24  | 0,24  |
| TBPIN | 0,055 | 0,145 | 0,164 |
| Suma  | 11    | 7,5   | 8,5   |

Tendiendo en consideración la temperatura de la entrada de las zonas 2 y 3, el TBPND y el TBPPI, no son necesarios. El producto de esta forma obtenido, se caracteriza del siguiente modo:

- Densidad: 933,6 kg/m<sup>3</sup>
- 5 · MI : 0,94 g / 10 minutos (190°C / 2,16 kg)
- Tasa de producción = 5,4 Toneladas / hora, lo cual significa un grado de conversión de aproximadamente un 18%
- Mw (peso molecular medio, referido a peso) = 123.000 g/mol
- Temperatura de fusión: 119°C
- Módulo E (módulo de elasticidad) : 487 MPas
- 10 · factor de hinchamiento : 82%

### Ejemplo 2

La polimerización, se llevó a cabo otra vez, de la forma que se ha descrito, de una forma genérica, anteriormente, arriba, en el preámbulo de los experimentos, de nuevo, con las siguientes modificaciones:

- Presión del reactor, en la descarga del gas de alimentación del compresor = 3055 bar
- 15 · Temperatura de salida del pre-calentador = 139°C
- Caudal de flujo del Propionaldehído = 18 l/h
- Temperatura máxima, en cada zona: 212°C / 225°C / 222°C
- La composición de los cócteles (combinaciones) de peróxidos, para cada una de las tres zonas, se proporciona en la tabla II, la cual se facilita abajo, a continuación:

### 20 Tabla II

|       | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 |
|-------|--------|--------|--------|
|       | [Kg/h] | [Kg/h] | [Kg/h] |
| IDD   | 8,85   | 6,49   | 8,34   |
| TBPND | 0,43   |        |        |
| TBPPI | 0,29   |        |        |
| TBPEH | 0,43   | 0,47   | 0,6    |
| TBPIN |        | 0,047  | 0,06   |
| Suma  | 10     | 7,0    | 9,0    |

- 25 Tendiendo en consideración la reducida T<sub>máx</sub> en la zona 1, no es ya de interés el uso de TBIN. Y tal como sucede anteriormente, en el ejemplo 1, teniendo en cuenta la temperatura en la entrada de las zonas 2 y 3, el TBPND y el TBPPI, no son necesarios. El producto de esta forma obtenido, se caracteriza del siguiente modo:

- Densidad: 934,5 kg/m<sup>3</sup>

## ES 2 380 568 T3

- MI : 0,94 g / 10 minutos (190°C / 2,16 kg)
- Tasa de producción = 5,1 Toneladas / hora, lo cual significa un grado de conversión de aproximadamente un 17%
- Mw (peso molecular medio, referido a peso) = 99.000 g/mol
- Temperatura de fusión: 120°C

5 . Módulo E (módulo de elasticidad) : 525 MPas

- factor de hinchamiento : 80%

10 La GPC, los datos reológicos y la DSC, se proporcionan, respectivamente, en la figuras 2 y 3, para ambos productos, el de los ejemplos 1 y 2, comparándolos con un producto de baja densidad, correspondiente al arte de la técnica anterior (comercializado en el mercado, por parte de los presentes solicitantes, con la marca comercial de Lupolen 3220 D). La figura 2, describe la viscosidad dinámica, a diferentes tasas de bajo cizallamiento. La figura 3, exhibe los datos calóricos procedentes de la DSC.

### Ejemplo 3

15 La polimerización, se llevó a cabo otra vez, de la forma que se ha descrito, de una forma genérica, anteriormente, arriba, en el preámbulo de los experimentos, de nuevo, con las siguientes modificaciones:

- Presión del reactor, en la descarga del gas de alimentación del compresor = 3055 bar
- Temperatura de salida del pre-calentador = 139°C
- Caudal de flujo del Propionaldehído = 16 l/h
- Temperatura máxima, en cada zona: 216°C / 220°C / 220°C

20 · La composición de los cócteles (combinaciones) de peróxidos, para cada una de las tres zonas, se proporciona en la tabla III, la cual se facilita abajo, a continuación:

Tabla III

|       | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 |
|-------|--------|--------|--------|
|       | [Kg/h] | [Kg/h] | [Kg/h] |
| IDD   | 10,25  | 9,01   | 9,01   |
| TBPND | 0,48   |        |        |
| TBPPI | 0,29   |        |        |
| TBPEH | 0,48   | 0,45   | 0,45   |
| TBPIN |        | 0,04   | 0,04   |
| Suma  | 11,5   | 9,5    | 9,5    |

25 El consiguiente producto, tenía las siguientes características:

- Densidad: 933,5 kg/m<sup>3</sup>
- MI : 0,48 g / 10 minutos (190°C / 2,16 kg)
- Tasa de producción = 5,1 Toneladas / hora, lo cual significa un grado de conversión de aproximadamente un 17%
- Mw (peso molecular medio, referido a peso) = 107.000 g/mol

30 · Temperatura de fusión: 119°C

· Módulo E (módulo de elasticidad) : 500 MPas

· factor de hinchamiento : 76%

Ejemplo 4

5 La polimerización, se llevó a cabo otra vez, de la forma que se ha descrito, de una forma genérica, anteriormente, arriba, en el preámbulo de los experimentos, de nuevo, con las siguientes modificaciones:

· Presión del reactor, en la descarga del gas de alimentación del compresor = 3120 bar

· Temperatura de salida del pre-calentador = 139°C

· Caudal de flujo del Propionaldehído = 16,5 l/h

· Temperatura máxima, en cada zona: 206°C / 215°C / 215°C

10 · La composición de los cócteles (combinaciones) de peróxidos, para cada una de las tres zonas, se proporciona en la tabla IV, la cual se facilita abajo, a continuación:

Tabla IV

|       | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 |
|-------|--------|--------|--------|
|       | [Kg/h] | [Kg/h] | [Kg/h] |
| IDD   | 7,97   | 11,87  | 10,45  |
| TBPND | 0,42   |        |        |
| TBPPI | 0,34   |        |        |
| TBPEH | 0,27   | 0,625  | 0,55   |
| TBPIN |        |        |        |
| Suma  | 9      | 12,5   | 11     |

15 El consiguiente producto, tenía las siguientes características:

· Densidad: 933,5 kg/m<sup>3</sup>

· MI : 0,48 g / 10 minutos (190°C / 2,16 kg)

· Tasa de producción = 4,7 Toneladas / hora, lo cual significa un grado de conversión de aproximadamente un 15,5%

20 · Mw (peso molecular medio, referido a peso) = 100.000 g/mol

· Temperatura de fusión: 120°C

· Módulo E (módulo de elasticidad) : 519 MPas

· factor de hinchamiento : 75%

25 Los ejemplos 3 y 4, demuestran el hecho de que es posible obtener temperaturas de fusión similares, si bien, no obstante, con MI más bajas (y así, de este modo, con una menor optimización de la procesabilidad), que en los ejemplos 1 y 2. En concordancia con la presente invención, es mayormente preferible, el tener ambos, una temperatura de fusión incrementada, en combinación con un MI relativamente alto. A pesar de unos suaves incrementos en la temperatura de fusión y de reblandecimiento, respectivamente, tienen un efecto enormemente decreciente en los tiempos efectivos de esterilización y, así, de este modo,, en los tiempos de ciclización operativa,

30 en la producción continua. Todos los materiales ejemplificados, en concordancia con la presente invención, que tienen una temperatura de fusión de DSC, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 119 hasta los 120°C, tienen una correspondiente temperatura Vicat A ó temperatura de reblandecimiento, correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde los 110°C hasta los 111°C. El tiempo necesario para realizar el procedimiento de esterilización para los envasados de PE, del tipo

5 sellado soplado – llenado – sellado es, de hecho, la etapa limitativa del rendimiento productivo, en la producción. En cuanto a lo referente al cambio, en únicamente la temperatura de fusión del material, un cambio que va desde los 110°C (correspondientes al arte la técnica especializada anterior), hasta los por lo menos 115°C, correspondientes a la temperatura efectiva de esterilización, tal y como es en principio posible, con el material de la presente invención, se traduce en una enorme reducción del tiempo de esterilización, que baja desde los 150 minutos, hasta los 49 minutos, tal y como se ejemplifica en la figura 4 (condición de contraeficacia, es decir, que no sobrevive ningún organismo viable individual – SAL = 0%).

## REIVINDICACIONES

- 1.- Polietileno de baja densidad (LDPE) obtenido mediante polimerización por radicales del etileno, y en donde, el LDPE, es un homopolímero, LDPE éste que tiene una densidad de por lo menos  $0,932 \text{ g/cm}^3$ , o superior, y el cual tiene una distribución del peso molecular Mw/Mn correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 3 a 15, y que tiene un MI ( $190^\circ\text{C} / 2,16 \text{ kg}$ ) de  $> 0,45 \text{ g} / 10 \text{ minutos}$ , hasta  $1,5 \text{ g} / 10 \text{ minutos}$ .
- 2.- LDPE, según la reivindicación 1, en donde, se utiliza un agente de transferencia de cadena, durante la polimerización por radicales, el cual es un aldehído  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_4$ , en donde, de una forma preferible, que se utiliza, es el propanal.
- 3.- LDPE, según la reivindicación 1, en donde, la densidad del LDPE, es de  $0,932$  a  $0,936 \text{ g/cm}^3$ , siendo ésta, de una forma preferible, de  $0,993$  a  $0,935 \text{ g/cm}^3$ .
- 4.- LDPE, según la reivindicación 1, en donde, el LDPE, tiene una temperatura de fusión  $> 118^\circ\text{C}$ , según de mide mediante DSC, en concordancia con la norma ISO 11357-3 (1999).
- 5.- LDPE, según la reivindicación 1, en donde, el LDPE, tiene un módulo E, de por lo menos  $470 \text{ mPas}$ , de una forma preferible, de por lo menos  $500 \text{ MPas}$ .
- 6.- LDPE, según la reivindicación 1, en donde, el LDPE, tiene un Mw de  $60.000$  a  $130.000 \text{ g/mol}$ , de una forma preferible, de  $80.000$  a  $120.000 \text{ g/mol}$ .
- 7.- LDPE, según la reivindicación 4 ó 1, en donde, el LDPE, tiene un  $2^\circ$  calentamiento de la temperatura pico de fusión ( $\text{Tm}_2$ ), en un rango de temperatura que va de  $118^\circ\text{C}$  a  $122^\circ\text{C}$ .
- 8.- LDPE, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, el LDPE, es un homopolímero, el cual se polimerizado mediante radicales, en presencia de éster de tert.-butilo, de perácidos alcanóicos  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{15}$ , en presencia de propanal, y en ausencia de una cantidad de oxígeno, efectiva para hacer del oxígeno un iniciador.
- 9.- Procedimiento par la fabricación del LDPE de una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por el hecho de que, éste, comprende las etapas de conducir una polimerización de etileno, a alta presión, mediante
- i.) Añadir, a un reactor tubular que tiene por lo menos dos zonas de reactor consecutivas, tal y como éstas se definen mediante el número de entradas de reactivo disponibles, de una forma preferible, a un reactor tubular, que tenga precisamente tres zonas de reactor, en una primera entrada para la primera zona del reactor, una mezcla de peróxidos, que comprende por lo menos un primer peróxido que tiene un tiempo medio de desintegración de  $< 0,1$  horas, a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$ , en ciclobenceno, y que comprende, adicionalmente, por lo menos un segundo peróxido, que tiene un segundo tiempo medio de desintegración de  $< 0,1$  horas, a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$ , en ciclobenceno.
- ii.) añadir, al citado reactor, en una segunda entrada, y en cualquier entrada adicional disponible, una mezcla de peróxidos, consistente, esencialmente, en por lo menos un segundo peróxido, que tiene un tiempo medio de desintegración, de  $> 0,1$  horas, a una temperatura de  $105^\circ\text{C}$ , en clorobenceno, el cual puede el mismo, o diferente, con respecto al segundo peróxido utilizado en la etapa i.),
- iii.) recolectar el producto de polietileno, del reactor y, de una forma preferible, con la condición de que, los citados primer y segundo iniciadores utilizados, tengan una temperatura de vida media, a 1 minuto, de  $80^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$ .
- 10.- Procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, el segundo peróxido, en la etapa i.), asciende a un porcentaje del 50%, ó menos, e la cantidad total de peróxido añadida a la primera entrada.
- 11.- Procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, los citados primer y / o segundo peróxidos, son ésteres alquílicos  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$ , terciarios o secundarios de perácidos alcanóicos  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{15}$ , ramificados o no ramificados, ácidos éstos, los cuales pueden portar un halógeno, seleccionado de entre el grupo consistente en F, Cl, en la porción alquilo, de una forma preferible, ésteres tert.-butílicos ó perácidos alcanóicos  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{15}$ , ramificados.
- 12.- Procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, la temperatura máxima del reactor, se controla, en cada zona del reactor, a un nivel  $< 230^\circ\text{C}$ , y de una forma preferible, la presión del reactor, es  $> 2600 \text{ bar}$  ( $> 2900 \text{ MPa}$ ), siendo la presión del reactor, de una forma preferible, de  $2700$  a  $3200 \text{ bar}$ , y siendo la presión del reactor, de una forma mayormente preferible, de  $2900$  a  $3100 \text{ bar}$ .
- 13.- Procedimiento, según la reivindicación 9, en donde, el agente de transferencia de cadena, se ha utilizando adicionalmente, durante la polimerización por radicales, seleccionándose, éste, de entre el grupo consistente en aldehído  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{10}$ , cetona, ó alcano ramificado.

14.- Uso del LDPE de la reivindicación 1, para la fabricación de un artículo moldeado, mediante moldeo por soplado, del tipo soplado – llenado – sellado.

5 15.- Moldeado, según la reivindicación 14, el cual es una botella, una lata, o una ampolla, fabricada mediante un procedimiento de moldeo del tipo soplado – llenado – sellado (BFS), siendo éste, de una forma preferible, una botella, lata, o ampolla, selladas, de un volumen que va desde 0,001 l hasta 10 l.

16.- Moldeado de la reivindicación 15, que comprende un líquido estéril, para uso médico, de una forma preferible, un dispositivo intravenoso, para seres humanos.

17.- Polietileno de baja densidad (LDPE) de la reivindicación 1, en donde, el LDPE, tiene una distribución del peso molecular MW / Mn, de 3 a 10.

10

Figura 1

Perfil de temperaturas de un reactor tubular de 1032 m de longitud, muestreo longitudinal (Sondas de temperatura, eventualmente espaciadas, a lo largo de la longitud total del reactor)

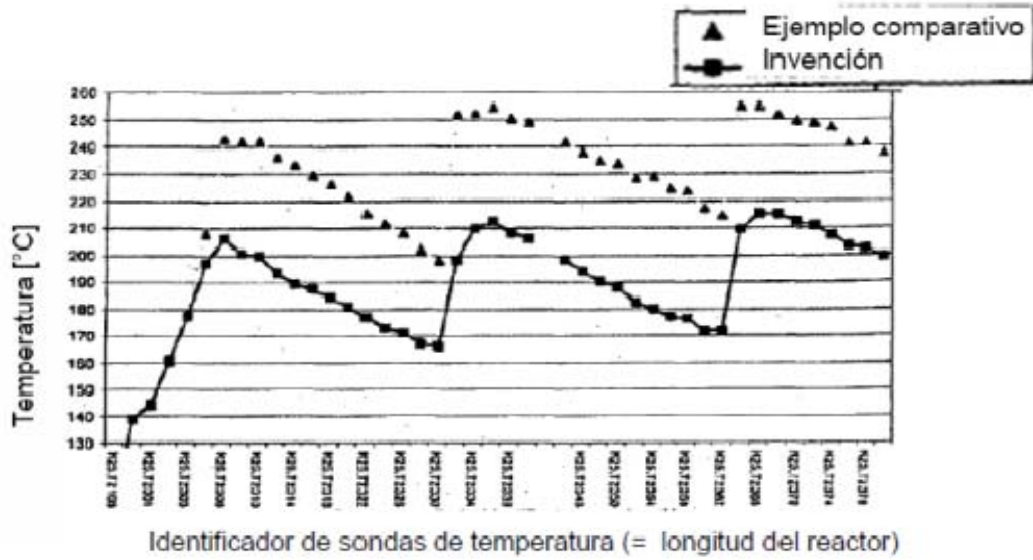


Figura 2

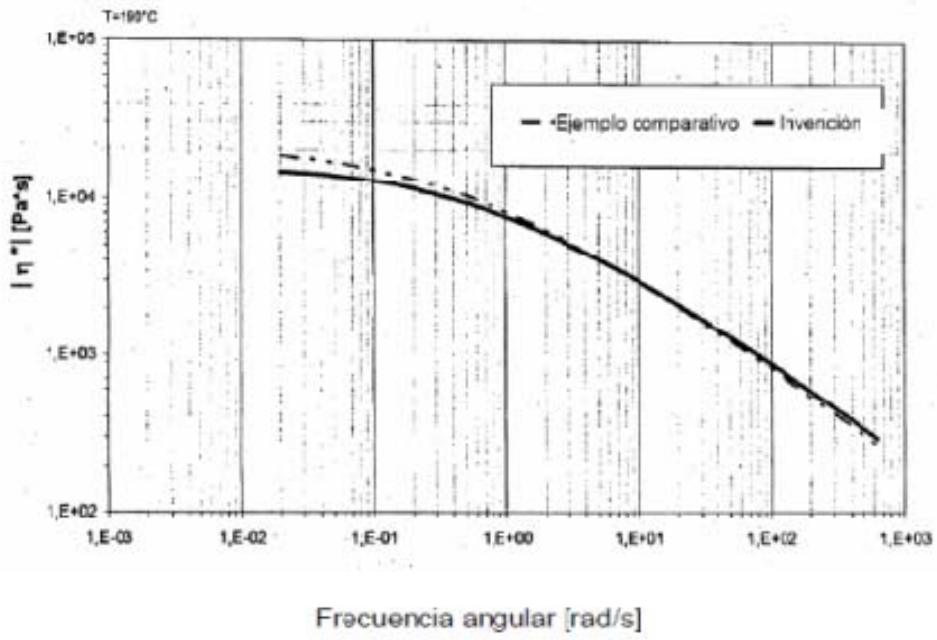




Figura 3

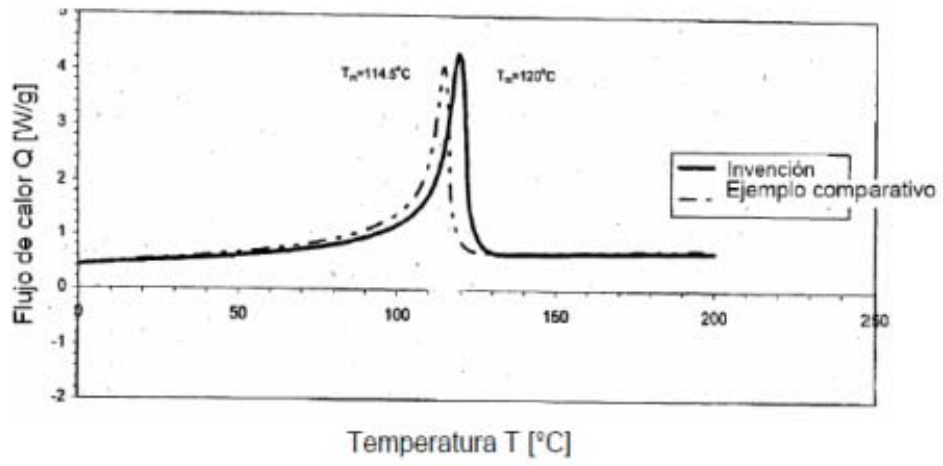


Fig. 4

Influencia de la temperatura en el tiempo de esterilización -(contraeficacia, SAL=0%)

