

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 675**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012** **E 12735753 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015** **EP 2729523**

54 Título: **Composiciones de polímeros en base a etileno**

30 Prioridad:

07.07.2011 US 201161505225 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
22.12.2015

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
DOW BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE
PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. (50.0%)

72 Inventor/es:

KAPUR, MRIDULA y
MAZZOLA, NICOLAS CARDOSO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 554 675 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

Composiciones de polímeros en base a etileno

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y bimodales, las resinas de polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene) catalizadas por Ziegler-Natta (Z-N) en fase gas se usan para fabricar tubos, películas y artículos moldeados por soplado. Además de las propiedades mecánicas, las resinas necesitan tener una excelente capacidad de procesamiento, específicamente alta resistencia en estado fundido y buena resistencia a la deformación, especialmente en las aplicaciones de tubos de gran diámetro.

La resistencia en estado fundido afecta directamente a varios parámetros de procesamiento, tales como los siguientes: estabilidad de la burbuja durante un proceso de fabricación de la película; variación del espesor durante un proceso de fabricación de película soplada; formación del tubo durante un proceso de moldeo por soplado y extrusión; deformación de la resina durante la extrusión del perfil; formación de células durante un proceso de espumación; y distribución del espesor durante un proceso de termo-conformado de hoja/película. La resistencia en estado fundido se puede mejorar mediante el uso de resinas con peso molecular más alto, pero tales resinas generalmente requerirán equipos más robustos para su procesamiento, y requerirán más consumo de energía, debido a que tienden a generar una mayor presión de extrusión durante un proceso de extrusión.

Se ha mejorado la resistencia en estado fundido de las resinas HDPE "catalizadas por Z-N" mediante modificación de la resina posterior al reactor. La resina se modifica mediante el uso de oxígeno, peróxido, azida u otros agentes de reticulación. Sin embargo, a mayor nivel de reticulación en la resina de la película, mayor es la estabilidad de la burbuja, y menores son las propiedades mecánicas de la películas, tales como el impacto por caída de dardo. Además, puede ser difícil controlar de forma consistente el nivel de la reticulación de la resina, lo que dificulta un buen control de la calidad. Otras resinas de HDPE "catalizadas por Z-N" están acopladas a azida para lograr una mayor resistencia en estado fundido y una mejorada resistencia a la deformación. Sin embargo, esto es un enfoque caro, y niveles elevados de acoplamiento de azida tienen típicamente como resultado problemas de fractura en estado fundido en el polímero. Los polímeros en base a etileno modificados usando derivados de alcoxi amina se describen en la Publicación de los EE.UU. 2011/0171407 y en la Publicación Internacional 2011/085371. Véase también, R. Scaffaro et al., Polymer Degradation and Stability, 91, 2006, 3110-3116; R. Scaffaro et al., European Polymer Journal, 43, 2007, 2947-2955; F. P. La Mantia, Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290, 970-975; F. P. La Mantia, Macromolecular Rapid Communications, 2005, 26, 361-364; y Publicación de los EE.UU. 2008/0146740.

El Documento de Patente WO-A-02/062885 describe artículos poliméricos que contienen al menos un material polimérico y una cantidad suficiente de al menos un agente estabilizador de la luz de amina impedida monómero u oligómero para inhibir al menos uno de foto- o termo-degradación.

El Documento de Patente JP-A-2004/538340 describe un artículo polimérico que comprende al menos un agente estabilizador de la luz de amina impedida para inhibir la foto- y/o la termo-degradación.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad de nuevas resinas en base a etileno que proporcionen una combinación aceptable de propiedades físicas y de facilidad de procesamiento. Estas necesidades y otras se han cumplido mediante la siguiente invención.

Sumario de la invención

La invención proporciona una primera composición que comprende al menos lo siguiente:

A) un primer polímero en base a etileno;

B) uno o más antioxidantes, presentes en una cantidad mayor que 1.000 ppm, basada en el peso de la primera composición; y

C) un compuesto que contiene "oxi amina" en donde el compuesto que contiene "oxi amina" se selecciona de los compuestos representados por la Fórmula 1:



en donde R_1 y R_2 son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un alquilo de C_4 - C_{42} , un arilo de C_4 - C_{42} , o grupos de hidrocarburos sustituidos que comprenden O y/o N, y donde R_1 y R_2 pueden formar una estructura de anillo conjunta; y R_3 es hidrógeno, un hidrocarburo, o un grupo de hidrocarburo sustituido que comprende O y/o N.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de las distribuciones de los pesos moleculares (MWD, del inglés molecular weight distribution) de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 1, 2 y 3.

La Figura 2 es un gráfico de las distribuciones de los pesos moleculares (MWD) de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 4, 5 y 6.

La Figura 3 es un gráfico de las distribuciones de los pesos moleculares (MWD) de la Composición Comparativa 2 y de las Composiciones de la Invención 7, 8 y 9.

- 5 La Figura 4 es una comparación de la resistencia en estado fundido medida a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 1, 2 y 3.

La Figura 5 es una comparación de la resistencia en estado fundido medida a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 4, 5 y 6.

- 10 La Figura 6 es una comparación de la resistencia en estado fundido medida a 190 °C de la Composición Comparativa 2 y de las Composiciones de la Invención 7, 8 y 9.

La Figura 7 es un gráfico de "la viscosidad en estado fundido (η^*) frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 1, 2 y 3.

La Figura 8 es un gráfico de "la viscosidad en estado fundido (η^*) frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 4, 5 y 6.

- 15 La Figura 9 es un gráfico de "la viscosidad en estado fundido (η^*) frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 2 y de las Composiciones de la Invención 7, 8 y 9.

La Figura 10 es un gráfico de "la tangente delta frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 1, 2 y 3.

- 20 La Figura 11 es un gráfico de "la tangente delta frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 4, 5 y 6.

La Figura 12 es un gráfico de "la tangente delta frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 2 y de las Composiciones de la Invención 7, 8 y 9.

La Figura 13 es un gráfico del "módulo de almacenamiento (G') frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 1, 2 y 3.

- 25 La Figura 14 es un gráfico del "módulo de almacenamiento (G') frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 1 y de las Composiciones de la Invención 4, 5 y 6.

La Figura 15 es un gráfico del "módulo de almacenamiento (G') frente a la frecuencia" a 190 °C de la Composición Comparativa 2 y de las Composiciones de la Invención 7, 8 y 9.

Descripción detallada de la invención

- 30 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una primera composición que comprende al menos lo siguiente:

A) un primer polímero en base a etileno;

B) uno o más antioxidantes, presentes en una cantidad mayor que 1.000 ppm, basada en el peso de la primera composición; y

- 35 C) un compuesto que contiene "oxi amina" en donde el compuesto que contiene "oxi amina" se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 1:



- 40 en donde R_1 y R_2 son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un alquilo de C_4 - C_{42} , un arilo de C_4 - C_{42} , o grupos de hidrocarburos sustituidos que comprenden O y/o N, y donde R_1 y R_2 pueden formar una estructura de anillo conjunta; y R_3 es hidrógeno, un hidrocarburo, o un grupo de hidrocarburo sustituido que comprende O y/o N.

En una realización, el componente B está presente en una cantidad desde mayor que 1.000 a 10.000 ppm, basada en el peso de la primera composición.

- 45 En una realización, el componente B está presente en una cantidad desde mayor que 1.100 a 5.000 ppm, basada en el peso de la primera composición.

En una realización, el Componente B está presente en una cantidad desde mayor que 1.200 a 5.000 ppm, basada en el peso de la primera composición.

En una realización, el Componente C está presente en una cantidad de 1 a 900 ppm, basada en el peso de la primera composición.

En una realización, el Componente C está presente en una cantidad de 10 a 800 ppm, basada en el peso de la primera composición.

- 5 En una realización, el Componente C está presente en una cantidad de 20 a 700 ppm, basada en el peso de la primera composición.

En una realización, el Componente C está presente en una cantidad de 50 a 300 ppm, basada en el peso de la primera composición.

En una realización, la relación en peso de componente B a Componente C es de 10 a 0,1.

- 10 En una realización, el derivado de alcoxi amina es un éster de hidroxilamina. En una realización adicional, el éster de hidroxilamina es "metil octadecanoato de [9-(acetiloxi)- 3,8,10-trietil- 7,8,10-trimetil- 1,5-dioxa- 9-azaspiro [5.5] undec-3- il]".

En una realización, el polímero en base a etileno del Componente A tiene una densidad mayor que 0,94 g/cc (1 g/cc = 1 g/cm³).

- 15 En una realización, el polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I₂) de 0,05 a 10 g/10 min.

En una realización, el polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I₂) de 0,05 a 5 g/10 min.

- 20 En una realización, el polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I₂) de 0,05 a 1 g/10 min.

En una realización, el primer polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I₅) de 0,1 a 5 g/10 min.

En una realización, el polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I₅) de 0,1 a 1 g/10 min.

- 25 El polímero en base a etileno del Componente A puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

En una realización, la primera composición se produce mediante extrusión en estado fundido de una mezcla de los Componentes A, B y C a temperaturas de extrusora menores que 250 °C.

- 30 En una realización, la primera composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 5 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la primera composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 10 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 35 En una realización, la primera composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 15 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 3 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 40 En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 5 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 10 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 45 En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 20 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 20 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 30 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 5 En una realización, la viscosidad de la primera composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 40 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina"

En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medidas a 190 °C, es al menos un 3 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 10 En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medidas a 190 °C, es al menos un 5 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 15 En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 10 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 20 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 20 En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)] medida a 190 °C, es al menos un 30 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la relación de viscosidades de la primera composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)] medida a 190 °C, es al menos un 40 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 25 En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 5 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 30 En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 10 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 15 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 35 En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 20 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 30 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 40 En una realización, la primera composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 40 por ciento menor que el valor de tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

La invención también proporciona una segunda composición que comprende la primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y un segundo polímero en base a etileno.

- 45 En una realización, el segundo polímero en base a etileno es el mismo que el primer polímero en base a etileno.

En una realización, el Componente C está presente en una cantidad menor que 900 ppm, basada en el peso de la segunda composición.

- 50 En una realización, la segunda composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 5 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la segunda composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 10 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la segunda composición tiene una resistencia en estado fundido al menos un 15 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 3 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

10 En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 5 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 10 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 20 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

20 En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 30 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

En una realización, la viscosidad de la segunda composición a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, es al menos un 40 por ciento mayor que la viscosidad de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”

25 En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 3 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 5 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 10 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

35 En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 20 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 30 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

40 En una realización, la relación de viscosidades de la segunda composición [(viscosidad a 0,1 radianes/s)/(viscosidad a 100 radianes/s)], medida a 190 °C, es al menos un 40 por ciento mayor que la relación de viscosidades de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene “oxi amina”.

45 En una realización, la segunda composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 5 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la segunda composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 10 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

50 En una realización, la segunda composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 15 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la segunda composición tiene un valor de tangente delta (a 190 °C) de al menos un 20 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 5 En una realización, la segunda composición tiene un valor de la tangente delta (a 190 °C) de al menos un 30 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

En una realización, la segunda composición tiene un valor de la tangente delta (a 190 °C) de al menos un 40 por ciento menor que el valor de la tangente delta de una composición similar que no contiene el Componente C, un compuesto que contiene "oxi amina".

- 10 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una primera composición.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una segunda composición.

- 15 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

En una realización, el artículo es una película, un tubo, o un recipiente.

Una primera composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

- 20 Una segunda composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

Compuesto que contiene "oxi amina"

El compuesto que contiene "oxi amina" se selecciona de los compuestos representados por la Fórmula 1:

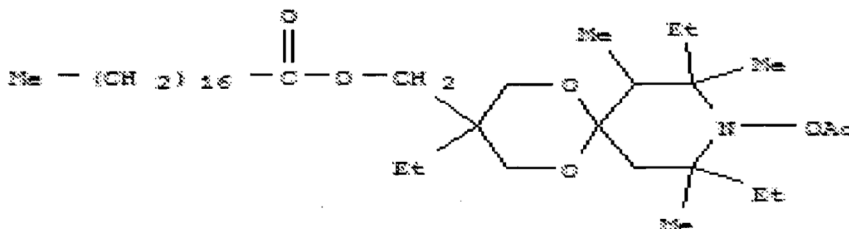
- 25 $(R_1) (R_2) N-O-R_3$ (Fórmula 1)

en donde R_1 y R_2 son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un alquilo de C_4 - C_{42} , un arilo de C_4 - C_{42} , o grupos de hidrocarburos sustituidos que comprenden O y/o N, y donde R_1 y R_2 pueden formar una estructura de anillo conjunta; y R_3 es hidrógeno, un hidrocarburo, o un grupo de hidrocarburo sustituido que comprende O y/o N.

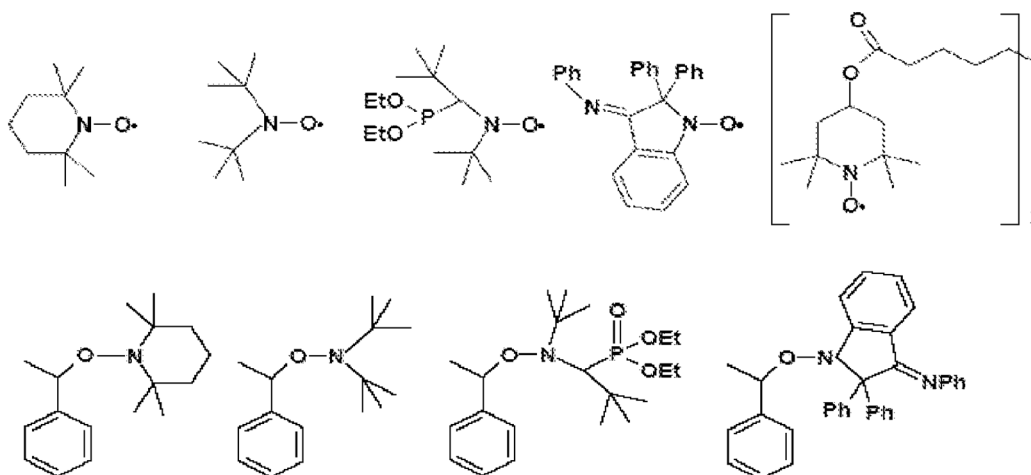
- 30 Los grupos preferidos para R_3 incluyen alquilo - C_1 - C_{19} ; arilo - C_6 - C_{10} ; alqueno - C_2 - C_{19} ; alquilo -O- C_1 - C_{19} ; arilo -O- C_6 - C_{10} ; alquilo -NH- C_1 - C_{19} ; arilo -NH- C_6 - C_{10} ; -N-(alquilo - C_1 - C_{19})₂. R_3 contiene lo más preferiblemente un grupo acilo.

El compuesto preferido puede formar radical nitroxilo (R1) (R2) N-O* o radical aminilo (R1) (R2) N* después de descomposición o termólisis.

- 35 En una realización, el compuesto que contiene "oxi-amina" es metil octadecanoato de [9-(acetiloxi)- 3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil- 1,5-dioxa- 9-azaespiro [5.5] undec-3-il], que tiene la siguiente estructura química:



Ejemplos de algunos compuestos que contienen "oxi- amina" preferidos incluyen los siguientes:



En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" comprende al menos dos átomos de oxígeno, al menos dos átomos de nitrógeno, o al menos un grupo fenilo.

5 En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" comprende al menos dos átomos de nitrógeno, o al menos un grupo fenilo.

En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" comprende al menos tres átomos de oxígeno, o al menos un átomo de nitrógeno y al menos un grupo fenilo.

En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" comprende al menos tres átomos de oxígeno.

10 En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" es un éster de hidroxilamina. En una realización adicional, el éster de hidroxilamina es metil octadecanoato de [9-(acetiloxi)- 3,8,10-trietil- 7,8,10-trimetil- 1,5-dioxa- 9-azaespiro [5.5] undec-3-il].

En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" se usa directamente con un primer polímero en base a etileno para formar una primera composición, y así, se requiere menos compuesto que contiene "oxi amina", lo que conduce a un coste reducido para producir una resina de mejorada resistencia en estado fundido.

15 En una realización, la primera composición se añade a un segundo polímero en base a etileno para formar una segunda composición. En una realización adicional, el compuesto que contiene "oxi amina" está presente en una cantidad de 1 a 900 ppm, o de 15 de a 600 ppm, o de 25 a 400 ppm, o de 30 a 200 ppm, basada en el peso de la segunda composición.

20 El compuesto que contiene "oxi amina" se puede añadir al primer polímero en base a etileno en todas las máquinas de mezcla habituales, en las que el polímero se funde y se mezcla con los aditivos. Las máquinas adecuadas son conocidas por los expertos en la técnica. Son predominantemente mezcladoras, amasadoras y extrusoras.

25 El proceso se lleva a cabo preferiblemente en una extrusora, mediante la introducción del aditivo durante el procesamiento. Máquinas de procesamiento particularmente preferidas son extrusoras de un solo tornillo, extrusoras de doble tornillo que giran en contra y en co-rotación, extrusoras de engranaje planetario, extrusoras de anillo o co-amasadoras. También es posible usar máquinas de procesamiento, provistas con al menos un compartimento de eliminación de gas, al que se puede aplicar vacío. Extrusoras y amasadoras adecuadas se describen, por ejemplo, en Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editores F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, páginas. 3-7, ISBN 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7). Por ejemplo, la longitud del tornillo puede ser 1-60 veces el diámetro del tornillo, preferiblemente 35-48 veces el diámetro del tornillo. La velocidad de rotación del tornillo es preferiblemente 10-600 revoluciones por minuto (rpm), más preferiblemente 25-300 rpm.

30 En una realización, el compuesto que contiene "oxi amina" se añade al primer polímero en base a etileno de 1.000 a 10.000 ppm, para formar una primera composición, y a continuación se introduce la primera composición, a través de una extrusora a un segundo polímero en base a etileno fundido, usando un mezclador estático para mezclar los dos materiales, preferiblemente de 1 a 20 % en peso de la primera composición. La primera composición se podría procesar en una extrusora, preferiblemente a temperaturas de 180 a 250 °C. En una realización, la primera composición se podría procesar en una extrusora, preferiblemente a temperaturas de 180 a 220 °C. Las temperaturas en el mezclador estático pueden variar de 200 a 250 °C, con un tiempo de residencia en la mezcladora que varía de 1 a 10 minutos.

El rendimiento máximo es dependiente del diámetro del tornillo, de la velocidad de rotación y de la fuerza impulsora. El proceso de la presente invención también se puede llevar a cabo a un nivel más bajo que el rendimiento máximo, mediante la variación de los parámetros mencionados, o empleando máquinas de pesaje que envían las cantidades de dosificación.

- 5 Si se añade una pluralidad de componentes, estos se pueden mezclar previamente o añadir individualmente.

Los polímeros se necesitan someter a una temperatura elevada durante un período suficiente de tiempo, cuando debe ocurrir una modificación deseada (por ejemplo, viscosidad, tangente delta). La temperatura está generalmente por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros. En una realización, se emplea un intervalo de temperatura menor que 280 °C, particularmente de 160 °C a 280 °C. En una variante de procedimiento particularmente preferida, se emplea el intervalo de temperatura de 200 °C a 270 °C.

- 10

El período de tiempo necesario para la reacción puede variar como una función de la temperatura, de la cantidad de material a hacer reaccionar, y del tipo de, por ejemplo, la extrusora usada. Por lo general, es de 10 segundos a 30 minutos, en particular de 20 segundos a 20 minutos.

- 15 Un compuesto que contiene "oxi amina" puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

Primer polímero en base a etileno

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,910 g/cm³, o mayor que, o igual a, 0,935 g/cm³, o mayor que, o igual a, 0,940 g/cm³. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene una densidad menor que, o igual a, 0,970 g/cm³, o menor que, o igual a, 0,965 g/cm³, o menor que, o igual a, 0,960 g/cm³. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene una densidad menor que, o igual a, 0,970 g/cm³, o menor que, o igual a, 0,965 g/cm³. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,970 g/cm³, o de 0,930 a 0,965 g/cm³, o de 0,940 a 0,960 g/cm³.

- 20

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene un índice de fluidez con alta carga (I_{21}) mayor que, o igual a, 1 g/10 min, o mayor que, o igual a, 2 g/10 min o mayor que, o igual a, 3 g/10 min. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene un índice de fluidez con alta carga (I_{21}) menor que, o igual a, 50 g/10 min, o menor que, o igual a, 20 g/10 min, o menor que, o igual a, 10 g/10 min. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene un índice de fluidez con alta carga (I_{21}) de 1 a 50 g/10 min, o de 2 a 20 g/10 min, o de 3 a 10 g/10 min.

- 25

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene un índice de fluidez (I_2) menor que, o igual a, 10 g/10 min, o menor que, o igual a, 5 g/10 min o menor que, o igual a, 1 g/10 min, o menor que, o igual a, 0,5 g/10 min, o menor que, o igual a, 0,2 g/10 min. En otra realización, el primer polímero en base a etileno tiene un índice de fluidez (I_2) mayor que, o igual a, 0,05 g/10 min, o mayor que, o igual a, 0,1 g/10 min.

- 30

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una relación de flujo en estado fundido (I_{21}/I_2) mayor que, o igual a, 50, o mayor que, o igual a, 80, o mayor que, o igual a, 100, o mayor que, o igual a 120, o mayor que, o igual a 140.

- 35

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) mayor que, o igual a, 12, o mayor que, o igual a, 15, o mayor que, o igual a, 18, determinada ya sea mediante GPC (del inglés Gel Permeation Chromatography) convencional o mediante GPC de dispersión de luz (LS, del inglés light scattering). En otra realización, la distribución de peso molecular es mayor que, o igual a, 20, determinada mediante cualquiera de GPC convencional o GPC de LS.

- 40

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) menor que, o igual a, 50, o menor que, o igual a, 40, o menor que, o igual a, 35, determinada mediante cualquiera de GPC convencional, o GPC de LS.

Como se discutió anteriormente, la distribución de peso molecular se determina mediante cualquiera de GPC convencional o GPC de LS. En una realización adicional, la distribución de peso molecular se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso molecular se determina mediante GPC de LS.

- 45

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una fracción de peso mayor que, o igual a, 4,5, preferiblemente mayor que, o igual a, 5, por ciento en peso, basada en el peso del primer polímero en base a etileno, que comprende moléculas de polímero que tienen un peso molecular mayor que 10⁶ g/mol, determinado por las respectivas fracciones de área de cualquiera del perfil de la GPC convencional o del perfil de la GPC de LS de la mezcla. En una realización adicional, las respectivas fracciones de área son del perfil de la GPC convencional. En otra realización, las respectivas fracciones de área son del perfil de la GPC de LS.

- 50

En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una fracción en peso mayor que, o igual a, 6 por ciento en peso, basada en el peso del primer polímero en base a etileno, que comprende moléculas del polímero

que tienen un peso molecular mayor que 10^6 g/mol determinado por las respectivas fracciones de área del perfil de la GPC de LS del primer polímero en base a etileno. En otra realización, se usan las respectivas fracciones de área de la GPC convencional.

5 En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una fracción en peso mayor que, o igual al, 8 por ciento en peso, basada en el peso del primer polímero en base a etileno, que comprende moléculas del polímero que tienen un peso molecular mayor que 10^6 g/mol determinado por las respectivas fracciones de área de la GPC de LS del primer polímero en base a etileno. En otra realización, se usan las respectivas fracciones de área de la GPC convencional.

10 En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una fracción en peso mayor que, o igual al, 10 por ciento en peso, basada en el peso del primer polímero en base a etileno, que comprende moléculas del polímero que tienen un peso molecular mayor que 10^6 g/mol determinado por las respectivas fracciones de área de la GPC de LS del primer polímero en base a etileno. En otra realización, se usan las respectivas fracciones de área de la GPC convencional.

15 En una realización, el primer polímero en base a etileno tiene una fracción en peso mayor que, o igual al, 0,1, preferiblemente mayor que, o igual al, 0,5, más preferiblemente mayor que, o igual al, 1 por ciento en peso, basada en el peso del primer polímero en base a etileno, que comprende moléculas del polímero que tienen un peso molecular mayor que 10^7 g/mol, determinado por las respectivas fracciones de área del perfil de GPC de LS del primer polímero en base a etileno. En otra realización, se usan las respectivas fracciones de área de la GPC convencional.

20 Como se discutió anteriormente, una fracción en peso (fracción de área) se determina mediante cualquiera de GPC convencional o GPC de LS. En una realización adicional, la fracción en peso se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la fracción en peso se determina mediante GPC de LS.

El primer polímero en base a etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

25 En una realización, el primer polímero en base a etileno comprende un polímero en base a etileno de alto peso molecular y un polímero en base a polietileno de bajo peso molecular. A continuación se describen las características adicionales de estos componentes.

30 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular está presente en una cantidad mayor que, o igual al 50 por ciento en peso, o mayor que, o igual al 55 por ciento en peso, o mayor que, o igual al 60 por ciento en peso, basado en el peso suma del polímero en base a etileno de alto peso molecular y el del polímero en base a etileno de bajo peso molecular.

35 En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular está presente en una cantidad menor que, o igual al 50 por ciento en peso, o menor que, o igual al 45 por ciento en peso, o menor que, o igual al 40 por ciento en peso, basado en el peso suma del interpolímero en base a etileno de alto peso molecular y el del polímero en base a etileno de bajo peso molecular.

En una realización, la relación en peso de "polímero en base a etileno de alto peso molecular" a "polímero en base a etileno de bajo peso molecular" (HMW/LMW, del inglés High Molecular Weight/Low Molecular Weight) es de 50/50 a 70/30, más preferiblemente de 51/49 a 67/33, y más preferiblemente de 52/48 a 65/35.

40 Ejemplos de primeros polímeros en base a etileno adecuados incluyen Resinas de Polietileno Bimodales CONTINUUM DGDA- 2490, disponibles de The Dow Chemical Company.

El primer polímero en base a etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

45 Los componentes (polímero en base a etileno de alto peso molecular, polímero en base a etileno de bajo peso molecular) de un primer polímero en base a etileno pueden cada uno, individualmente, comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

El componente de alto peso molecular (HMW, del inglés High Molecular Weight)

50 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular tiene una densidad menor que, o igual a, $0,955 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,950 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,945 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,940 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno.

En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular tiene una densidad mayor que, o igual a, $0,900 \text{ g/cm}^3$, o mayor que, o igual a, $0,905 \text{ g/cm}^3$, o mayor que, o igual a, $0,910 \text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente mayor que, o igual a, $0,915 \text{ g/cm}^3$, o mayor que, o igual a, $0,920 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno.

En una realización, la densidad del polímero en base a etileno de alto peso molecular está en el intervalo de 0,910 a 0,945 g/cm³, y preferiblemente en el intervalo de 0,915 a 0,940 g/cm³. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno.

5 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular tiene un índice de fluidez (I_{21}) menor que, o igual a, 2 g/10 min, o menor que, o igual a, 1,5 g/10 min, o menor que, o igual a, 1 g/10 min. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno.

10 Como se entiende en la técnica, el componente de mayor peso molecular tiene un peso molecular más alto que el componente de menor peso molecular, determinado por las condiciones de polimerización de cada componente, el índice de fluidez, los métodos de GPC (pesos moleculares y/o pesos moleculares promedios), y/u otros métodos conocidos en la técnica.

15 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular tiene una distribución de peso molecular (MWD) mayor que 3, o mayor que 3,5, o mayor que 3,8, determinada mediante GPC convencional o GPC de LS. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno. En una realización, la MWD se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la MWD se determina mediante GPC de LS.

20 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular tiene una distribución de peso molecular menor que 10, o menor que 8, o menor que 6, determinada mediante cualquiera de GPC convencional o GPC de LS. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno. Como se discutió anteriormente, la distribución de peso molecular se determina mediante cualquiera de GPC convencional o de GPC de LS. En una realización, la distribución de peso molecular se determina mediante GPC convencional. En otra realización, la distribución de peso molecular se determina mediante GPC de LS.

25 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y además un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina de C3-C20, una α -olefina de C4-C20, y más preferiblemente una α -olefina de C4-C8, y aún más preferiblemente una α -olefina C4-C12, y lo más preferiblemente α -olefina de C6-C8.

30 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que tiene polimerizado en él mismo al menos dos monómeros. Esto incluye, por ejemplo, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros. Como se discutió anteriormente, en particular incluye un polímero preparado por polimerización de etileno con al menos un comonómero, típicamente una α -olefina (α -olefina) de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20), preferiblemente de 4 a 20 átomos de carbono (C4-C20), más preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono (C4-C12) y aún más preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono (C4-C8) y lo más preferiblemente C6-C8. Las α -olefinas incluyen, pero no se limitan a, propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. La α -olefina es deseablemente una α -olefina de C3-C8, y más deseablemente una α -olefina de C3-C8, y lo más deseablemente una α -olefina de C6-C8.

40 Los interpolímeros incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de etileno/buteno (EB, del inglés ethylene/butene), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH, del inglés ethylene/1-hexene), copolímeros de etileno/1-octeno (EO, del inglés ethylene/1-octene). Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de EB, EH y EO, y lo más preferiblemente copolímeros de EH y EO.

En una realización preferida, el interpolímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero de etileno/1-hexeno, y además un copolímero de etileno/1-hexeno.

45 En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno heterogéneamente ramificado. Un interpolímero heterogéneamente ramificado, como se conoce en la técnica, se produce típicamente mediante catalizadores del tipo Ziegler-Natta, y contiene una distribución no homogénea del comonómero entre las moléculas del interpolímero.

En una realización, el polímero en base a etileno de alto peso molecular es un interpolímero en base a etileno heterogéneamente ramificado, y además un copolímero en base a etileno heterogéneamente ramificado.

50 En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un interpolímero en base a etileno heterogéneamente ramificado, y además un copolímero en base a etileno heterogéneamente ramificado.

El polímero en base a etileno de alto peso molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.

El componente de bajo peso molecular (LMW, del inglés Low Molecular Weight)

En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular tiene una densidad mayor que, o igual a, $0,940 \text{ g/cm}^3$, o mayor que, o igual a, $0,950 \text{ g/cm}^3$, o mayor que, o igual a, $0,960 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un interpolímero en base a etileno. En otra realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un homopolímero de polietileno.

- 5 En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que, o igual a, $0,975 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,970 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,965 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,960 \text{ g/cm}^3$. En una realización, la densidad varía de $0,940$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$, o de $0,945$ a $0,960 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un interpolímero en base a etileno. En otra realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un homopolímero de polietileno.
- 10 En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular tiene una densidad menor que, o igual a, $0,980 \text{ g/cm}^3$, o menor que, o igual a, $0,975 \text{ g/cm}^3$. En otra realización, la densidad varía de $0,940$ a $0,980 \text{ g/cm}^3$ o de $0,945$ a $0,975 \text{ g/cm}^3$. En una realización adicional, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un interpolímero en base a etileno. En otra realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un homopolímero de polietileno.
- 15 En una realización, el polímero en base a etileno de bajo peso molecular es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y además un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina de C3-C20, preferiblemente una α -olefina de C4-C20, y más preferiblemente una α -olefina de C4-C12, y aún más preferiblemente una α -olefina de C4-C8 y lo más preferiblemente una α -olefina de C6-C8. Las α -olefinas incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil- 1-penteno, 1-hepteno, y 1-octeno. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. La α -olefina es deseablemente una α -olefina de C3-C8, y más deseablemente una α -olefina de C4-C8 y lo más deseablemente una α -olefina de C4-C8.
- 20

- Los interpolímeros incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de etileno/1-buteno (EB), copolímeros de etileno/1-hexeno (EH), copolímeros de etileno/1-octeno (EO). Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de EB, EH y EO, y los copolímeros más preferidos son EH y EO.
- 25

En una realización, el componente de bajo peso molecular es un copolímero de etileno/1-hexeno.

En otra realización, el componente de bajo peso molecular es un homopolímero de polietileno.

- El polímero en base a etileno de bajo peso molecular puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento.
- 30

Aditivos

- Una composición de la invención puede comprender además uno o más aditivos. En una realización adicional, el único o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en aminas impedidas, fenoles impedidos, desactivadores de metales, absorbentes de UV, tiosingeristas, eliminadores de radicales alquilo, agentes estabilizadores de aminas impedidas, agentes estabilizadores multifuncionales, fosfitos, fosfonitos, neutralizadores de ácidos, ayudantes de procesamiento, agentes de nucleación, estearatos de ácidos grasos, fluoroelastómeros, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, cargas (de tamaño nano y regular), y combinaciones de los mismos. En otra realización, el único o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en CYASORB 3529 (Cytec), IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1076 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1330 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX MD1024 (Ciba Specialty Chemicals), IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals), estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G (3M Manufacturing and Industry), y combinaciones de los mismos. En otra realización adicional, el único o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en CYASORB 3529, IRGANOX 1010, IRGANOX 1076, IRGANOX 1330, IRGANOX MD1024, DOVERPHOS 9228 (Dover Chemical Corp.), estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G y combinaciones de los mismos. En otra realización, el único o más aditivos se seleccionan del grupo que consiste en UV N30 (Clariant), IRGANOX 1330, DOVERPHOS 9228, IRGANOX MD1024, HO3, estearato de calcio, DYNAMAR FX 5911X o G, y combinaciones de los mismos.
- 35
- 40
- 45

En una realización, el único o más antioxidantes se seleccionan del grupo que consiste en los siguientes: fenoles impedidos, aminas aromáticas, fosfitos, fosfonitos, compuestos que contienen azufre orgánico, ditiofosfonatos, y combinaciones de los mismos.

- 50 En una realización, el único o más antioxidantes se seleccionan del grupo que consiste en los siguientes: IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1076 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1330 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX MD1024 (Ciba Specialty Chemicals), IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals), DOVERPHOS 9228 (Dover Chemical Corp.), BHT, Anox 20, Anox PP18, Weston TNPP, Alkanox 240, y combinaciones de los mismos.
- 55 En una realización, el único o más antioxidantes se seleccionan del grupo que consiste en los siguientes: IRGANOX 1010 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1076 (Ciba Specialty Chemicals), IRGANOX 1330 (Ciba Specialty

Chemicals), IRGANOX MD1024 (Ciba Specialty Chemicals), IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals), DOVERPHOS 9228 (Dover Chemical Corp.), y combinaciones de los mismos.

Artículos fabricados

5 Las composiciones de la presente invención se pueden usar para fabricar un artículo conformado, o uno o más componentes de un artículo conformado. Tales artículos pueden ser artículos mono-capa o artículos de múltiples capas, que típicamente se obtienen por técnicas de conversión adecuadas conocidas, aplicando calor, presión, o una combinación de las mismas, para obtener el artículo deseado. Técnicas de conversión adecuadas incluyen, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por soplado y co-extrusión, moldeo por soplado e inyección, moldeo por inyección, moldeo por soplado, estiramiento e inyección, moldeo por compresión, conformado por soplado y compresión, rotomoldeo, extrusión, extrusión por estirado, calandrado y termo-conformado. Los artículos conformados proporcionados por la invención incluyen, por ejemplo, tubos, bidones, botellas, tubos y cintas de riego por goteo, geomembranas, películas, láminas, fibras, perfiles y artículos moldeados. Las películas incluyen, pero no se limitan a, películas sopladas, películas coladas y películas bi-orientadas.

15 Las composiciones según la presente invención son particularmente adecuadas para la fabricación de contenedores huecos con un excelente equilibrio de propiedades mecánicas. Además, se pueden producir contenedores de peso ligero, sin dejar de cumplir con los requisitos de comportamiento del contenedor. En los contenedores fabricados a partir de las composiciones de la invención también se puede incorporar un mayor porcentaje de reciclaje post-consumo, sin la pérdida de los requisitos de comportamiento del contenedor.

20 Las composiciones según la presente invención también son particularmente adecuadas para aplicaciones duraderas, especialmente tubos. Los tubos fabricados a partir de una composición de la invención tienen buena resistencia a la deformación. Los tubos incluyen tubos mono-capa, así como tubos de múltiples capas, incluyendo los tubos de materiales compuestos de múltiples capas. Típicamente, los tubos de la invención se forman a partir de las composiciones de la invención, que también contienen una combinación adecuada de aditivos, tal como, un paquete de aditivos diseñado para aplicaciones de tubos, y/o una o más cargas.

25 Definiciones

Salvo que se indique lo contrario, dado de forma implícita por el contexto, o por lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo se han actualizado a fecha de la presentación de la solicitud de prioridad (ver página 1).

30 El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

35 El término "polímero", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero por lo tanto abarca el término homopolímero (empleado para referirse a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar pequeñas cantidades de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante.

40 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así a los copolímeros (empleado para referirse a los polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), y a los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término, "polímero en base a olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en su forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

45 El término, "polímero en base a etileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en su forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término, "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende, en su forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero), y al menos una α -olefina.

50 El término "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un copolímero que comprende, en su forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero), y una α -olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

El término "procesamiento en estado fundido" se refiere a cualquier proceso, en el que el polímero se ablanda o se funde, tal como extrusión, peletización, soplado de película y colada, termo-conformado, mezclado de polímero forma fundida, y similar.

5 El término "extrusora" se usa en su sentido más amplio para incluir dispositivos tales, como un dispositivo que extrude pellets.

10 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usa en el presente documento, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser o no ser miscible. Tal mezcla puede ser o puede no ser de fases separadas. Tal mezcla puede o puede no contener una o más configuraciones de dominio, determinada a partir de microscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica.

15 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no tienen la intención de excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, sea o no la misma que el que se da a conocer específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otra manera, salvo que se indique lo contrario. En contraste, el término, "que consiste esencialmente en" excluye del ámbito de aplicación cualquier recitación sucesiva de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, con excepción de aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

20 El término "antioxidante" como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto químico que se añade al polímero para proteger al polímero de la degradación, que incluye, pero no se limita a, degradación inducida por la luz, térmica y/u oxidativa. Ejemplos de antioxidantes incluyen: fenoles impedidos, aminas aromáticas, fosfitos, fosfonitos, compuestos que contienen azufre orgánico y ditiofosfonatos.

Métodos de ensayo

Resistencia en estado fundido

25 Las mediciones de la resistencia en estado fundido se llevaron a cabo en un Rheotens 71.97 Gottfert (GoettfertInc.; Rock Hill, Carolina del Sur), unido a un reómetro capilar Rheotester 2000 de Gottfert. La muestra fundida (aproximadamente de 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Rheotester 2000 de Goettfert, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de 30 mm de longitud, 2,0 mm de diámetro, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, se hizo funcionar el
30 pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar era 190 °C. La muestra se extrajo uniaxialmente a un conjunto de rodillos de presión de aceleración localizados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se reportó como la fuerza en la meseta (cN) antes de la rotura de la hebra. En las mediciones de la resistencia en estado fundido se usaron las
35 siguientes condiciones: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y el diámetro del barril = 12 mm.

Índice de fluidez

40 El índice de fluidez se determinó usando el método de la norma ASTM D-1238 a 190 °C. El índice de fluidez, identificado como I₂, se refiere a la medición con un peso de 2,16 kg, y los índices de fluidez identificados como I₅ e I₁₀, se refieren a las mediciones usando un peso de 5 kg y un peso de 10 kg, respectivamente. El índice de fluidez de alta carga (I₂₁) se refiere a mediciones usando un peso de 21,6 kg.

Densidad

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon según la norma ASTM D 4703-10. La densidad se midió según la norma ASTM D 792 Método B, dentro de una hora desde la compresión de la muestra.

45 Espectroscopía Mecánica Dinámica

Se moldearon mediante compresión resinas en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)", a 177 °C (350 °F), durante cinco minutos, bajo 10,5 MPa (1.500 psi) de presión en aire. Se sacó la muestra de la prensa, y se colocó sobre la encimera para que se enfriase.

50 Se realizó un barrido de frecuencias a temperatura constante usando un "Sistema de Expansión Reométrico Avanzado (ARES, del inglés Advanced Rheometric Expansion System)", de TA Instruments equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó sobre la placa, y se dejó fundir durante cinco minutos, a 190 °C. A continuación las placas se acercaron a una distancia de 2 mm, se recortó la muestra (se elimina la muestra adicional que se extiende más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro"), y a continuación se inició la prueba. El método tenía incorporado un retraso adicional de cinco minutos,

para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C, sobre un rango de frecuencia de 0,1 a 100 radianes/s. La amplitud de la deformación se mantuvo constante al 10 %. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y de fase, a partir de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad compleja η^* , la tangente (δ) o tangente delta, la viscosidad a 0,1 radianes/s ($V_{0,1}$), la viscosidad a 100 radianes/s (V_{100}), y la Relación de Viscosidades ($V_{0,1}/V_{100}$).

Cromatografía de Permeación en Gel

El sistema de Cromatografía de Permeación en Gel con Triple Detector (3D-GPC o TD-GPC, del inglés triple detector gel permeation chromatography) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura a 150 °C de Waters (Milford, Mass). Otros instrumentos de GPC de altas temperaturas adecuados incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido), equipado con un refractómetro diferencial incluido (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infra-rojos IR4 de Polymer Char (Valencia, España), Detectores de Precisión (Amherst, Mass.), detector de dispersión de luz láser de 2-angulos (LS, del inglés light scattering) Modelo 2040 y un viscosímetro para disolución de 4-capilares de Viscotek (Houston, Tex.) 150R. Un GPC con estos dos últimos detectores independientes, y al menos uno de los primeros detectores, se refiere a veces a como "3D-GPC o TD-GPC", mientras que el término "GPC" sólo se refiere generalmente a la GPC convencional. Dependiendo de la muestra, para fines de cálculo se usa ya sea el ángulo de 15° o el ángulo de 90° en el detector de dispersión de luz. La recogida de datos se realiza usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3, y el Data Manager DM400 de 4 canales de Viscotek. El sistema también está equipado con un dispositivo en línea de desgasificación de disolvente de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas de 13 µm (micrómetros) y "30 cm de largo" HT803 de Shodex, o cuatro columnas de "30 cm" de Polymer Labs con relleno de tamaño de poro mixto de 20 µm (micrómetros) (MixaLS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de las muestras se hace funcionar a 140 °C y el compartimento de las columnas se hace funcionar a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de las muestras contienen "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, del inglés butylated hydroxytoluene)" en tricloro benceno (TCB, del inglés trichloro benzene). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se fija en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas de GPC se calibra mediante la realización de 21 patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular. El peso molecular (MW, del inglés molecular weight) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquieren de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a "0,025 g en 50 mL de disolvente" para pesos moleculares iguales a, o mayores que, 1.000.000, y a "0,05 g en 50 mL de disolvente" para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se analizan primero, y por orden decreciente de cantidad en el "componente de mayor peso molecular" para minimizar la degradación.

Los pesos moleculares picos de los patrones de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1).$$

En la Ecuación 1, B tiene un valor de 1,0, y el valor determinado experimentalmente de A es 0,38.

Se usó un polinomio de primer orden para ajustar los respectivos puntos de calibración de polietileno equivalente, obtenidos a partir de la ecuación (1), a sus volúmenes de elución observados. Se obtuvo el ajuste polinómico real, para así relacionar el logaritmo de los pesos moleculares de polietileno equivalentes a los volúmenes de elución observados (y sus potencias asociadas) para cada patrón de poliestireno.

Los pesos moleculares promedios en número, peso, y z se calcularon según las siguientes ecuaciones:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i \left(\frac{w f_i}{M_i} \right)} \quad (2)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} \quad (3)$$

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i (w_{f_i} * M_i^2)}{\sum_i (w_{f_i} * M_i)} \quad (4)$$

Donde, w_{f_i} es la fracción en peso del componente i-ésimo, y M_i es el peso molecular del componente i-ésimo.

La MWD se expresó como la relación del peso molecular promedio en peso (M_w) al peso molecular promedio en número (M_n).

- 5 El valor A se determinó mediante el ajuste del valor A en la ecuación (1) hasta que M_w , el peso molecular promedio en peso calculado usando la ecuación (3), y el correspondiente polinomio del volumen de retención, están de acuerdo con el valor determinado de forma independiente del M_w , obtenido según la referencia del homopolímero lineal con peso molecular promedio en peso de 115.000 g/mol.

Resistencia a la fisuración por estrés ambiental (ESCR, del inglés environmental stress crack resistance)

- 10 Un muestra ESCR se determinó mediante la norma ASTM 1693D Método B, en disolución acuosa al 10 % de detergente IGEPA CO-630.

Ejemplos

- 15 Las resinas base de polietileno, las mezclas maestras, y los ejemplos de la invención y las composiciones comparativas se describen en las Tablas 1 a 3. Ejemplos adecuados de polímeros en base a etileno adecuados incluyen polímeros HDPE (por ejemplo, CONTINUUM DGDA-2490) disponible de The Dow Chemical Company. Polímeros LDPE incluyen los polímeros LDPE DOW disponibles de The Dow Chemical Company.

Resinas base de polietileno

Los detalles de las resinas base de polietileno se enumeran en la Tabla 1.

Resina Base 1 (PEBR1): HDPE, de fase gas, catalizado por Ziegler-Natta, densidad de 0,949 g/cm³, l_{21} de 7 dg/min.

- 20 Resina Base 2: (PEBR2) resina de HDPE catalizado por Ziegler-Natta. La densidad de la resina PEBR2 es 0,949 g/cm³. Tiene un índice de fluidez de alta carga (l_{21}) de 7 dg/min.

Resina Base 3: (PEBR3) es LDPE hecho en un reactor de alta presión con un índice de fluidez de 0,7 g/10 min (l_2) y una densidad de 0,925 g/cm³.

Compuesto de "Oxi-amina" es una Alcoxi Amina (AA)

- 25 Para preparar las mezclas maestras se usó la alcoxi amina metil-octadecanoato de [9-(acetiloxi)- 3,8,10-trietil-7,8,10-trimetil- 1,5-dioxa- 9-azaespiro [5.5] undec-3-il] se usó.

Composiciones de las mezclas maestras (MB, del inglés Master Batch)

MB-A: se preparó mediante la mezcla en estado fundido de la resina base PEBR1 con 5.600 ppm de AA.

MB-B: se preparó mediante la mezcla en estado fundido de la resina PEBR3 con 5.600 ppm de AA.

- 30 Las composiciones de las MB se enumeran en la Tabla 2.

La mezcla maestra se prepara como sigue: la resina base de polietileno se formula con el aditivo AA en una extrusora de doble tornillo de 30 mm, co-rotativos e inter-engranados Pfeiderer ZSK-30 (ZSK-30) de Coperion Werner. La ZSK-30 tiene diez secciones de cilindro con una longitud total de 960 mm y una relación de longitud a diámetro (L/D) de 32. Se usó el siguiente perfil de temperaturas: Zona 1: 95 °C / Zona 2: 195 °C / Zona 3: 215 °C / Zona 4: 220 °C / Zona 5: 225 °C / Zona 6: 235 °C. La velocidad del eje roscado se fijó a 275 rpm, lo que resultó en una velocidad de salida de aproximadamente 19,5 kg/h (43 libras/h).

Composiciones de la invención y comparativas

- 40 Las composiciones de la invención se prepararon mediante mezclado en estado fundido por extrusión de la respectiva resina base y de la mezcla maestra en la extrusora ZSK 30. La cantidad de la mezcla maestra se ajustó de tal manera que el compuesto AA se añadía a una concentración entre 60 a 250 ppm de la composición de la invención.

Las composiciones comparativas se sometieron a la misma etapa de extrusión en estado fundido como la de las composiciones de la invención pero excluyendo una mezcla maestra que contenía el compuesto AA.

ES 2 554 675 T3

Los detalles de las composiciones comparativas y de la invención se dan en la Tabla 3.

Tabla 1 Resinas Base

Número #	Resina Base	Densidad (g/cm ³)	I ₂ (g/10 min)	I ₂₁ (g/10 min)	Irganox 1010 (ppm)	Irgafos 168 (ppm)	CaSt (ppm)
1	PEBR1	0,949		7	0	1.200	600
2	PEBR2	0,949		7	1.160	1.160	560
3	PEBR3	0,925	0,7				

Tabla 2 Mezclas Maestras

Número #	Mezcla Maestra	Resina Base	AA (ppm)
1	MB-A	PEBR1	5.600
2	MB-B	PEBR3	5.600

5

Tabla 3 Composiciones de la Invención y Comparativas

Número #	Resina	Resina Base	Mezcla Maestra	AA Añadida a la Composición (ppm)
1	Comparativa 1	PEBR1	No MB	0
Conjunto 1				
2	Invención 1	PEBR1	MB-A	60
3	Invención 2	PEBR1	MB-A	120
4	Invención 3	PEBR1	MB-A	250
Conjunto 2				
5	Invención 4	PEBR1	MB-B	60
6	Invención 5	PEBR1	MB-B	120
7	Invención 6	PEBR1	MB-B	250
Conjunto 3				
8	Comparativa 2	PEBR2	No MB	0
9	Invención 7	PEBR2	MB-B	60
10	Invención 8	PEBR2	MB-B	120
11	Invención 9	PEBR2	MB-B	250

Las propiedades de las composiciones de la invención y comparativas se muestran en las Tablas 4 y 5. Los valores de los MW de la Tabla 4 se determinaron mediante GPC convencional.

10 Tabla 4: Propiedades de MW e I₅, I₂₁ de las Composiciones de la Invención y Comparativas

Resina	I ₅	I ₂₁	Mn	Mw	Mz
	g/10 min	g/10 min	g/mol	g/mol	g/mol
Comp. 1	0,27	6,50	12.170	196.530	685.400
Inv. 1	0,24	6,28	10.560	201.590	745.000
Inv. 2	0,24	6,35	10.230	212.970	821.300
Inv. 3	0,22	6,30	10.820	209.400	801.200
Inv. 4	0,24	6,43	10.030	214.850	841.500
Inv. 5	0,24	6,12	9.900	203.780	773.500
Inv. 6	0,21	5,88	10.150	195.320	741.300
Comp. 7	0,34	7,97	13.380	164.490	92.400
Inv. 7	0,33	7,75	9.790	214.180	859.100
Inv. 9	0,32	7,20	9.270	198.100	765.400
Inv. 9	0,30	7,00	9.950	193.140	728.200

Tabla 5: Propiedades Viscoelásticas de las Composiciones de la Invención y Comparativas

Número #	Resistencia en estado fundido	Viscosidad η^* a 0,1 radianes/s	Relación de η^* a 0,1 radianes/s a η^* a 100 radianes/s	Tangente Delta
	cN	Pa·s		
Comp. 1	13,2	101.000	37,6	1,66
Conjunto 1				
Inv. 1	13,9	123.000	45,3	1,38
Inv. 2	14,1	147.000	53,0	1,21
Inv. 3	14,7	233.000	79,8	0,86
Conjunto 2				
Inv. 4	14,5	105.000	41,5	1,52
Inv. 5	15,3	154.000	58,6	1,07
Inv. 6	15,2	145.000	56,1	1,13
Conjunto 3				
Comp. 2	12,0	74.929	31,3	2,10
Inv. 7	12,8	78.006	32,5	1,97
Inv. 8	13,4	82.240	33,6	1,88
Inv. 9	14,4	114.000	47,3	1,28

5 Todas las composiciones enumeradas en la Tabla 5 tienen una resistencia a la fisuración por estrés ambiental, F50, muy por encima de las 1.000 h. La muestra ESCR se determinó mediante el Método B de la norma ASTM 1693-D, en una disolución acuosa al 10 % de Igepal. La prueba se detuvo a las 1.000 h, ya que no se produjeron roturas del espécimen durante este período de tiempo.

Las propiedades de los ejemplos de la invención se comparan con las propiedades de los correspondientes ejemplos comparativos en las Figuras 1 a 15. Las Figuras 1, 2 y 3 son una comparación de la distribución del peso molecular determinado mediante GPC convencional. Estas figuras y la Tabla 4 muestran que los ejemplos de la invención tienen una menor I_5 e I_{21} , y una mayor relación Mw/Mn que las respectivas muestras comparativas. Se ve a partir de las Figuras 4, 5, 6 y de la Tabla 5, que con el aumento de la incorporación de AA, aumenta la resistencia en estado fundido de las composiciones de la invención. A partir de las Figuras 7, 8, 9 y de la Tabla 5, se ve que las composiciones de la invención tienen mayor viscosidad a bajo cizallamiento (η^* a 0,1 radianes/s), y mayor flujo pseudoplástico o mayor relación de η^* a 0,1 radianes/s a η^* a 100 radianes/s, frente a las respectivas muestras comparativas. Las Figuras 10 a 15, y la Tabla 5, muestran que las muestras de la invención son más elásticas que las respectivas muestras comparativas. Todas estas características muestran que las muestras de la invención tienen un mejor procesamiento (resistencia al pandeo, resistencia en estado fundido, más fácil de procesar) frente a las muestras que no han sido modificadas por el aditivo AA.

Resumen de los resultados

Con la adición del aditivo de alcoxi amina, disminuye el índice de fluidez, aumenta la relación Mw/Mn, aumenta la viscosidad a bajo cizallamiento, aumenta la relación de viscosidad a bajo cizallamiento a la de alto cizallamiento, disminuye la tangente delta, y aumenta la resistencia en estado fundido, en comparación con el polímero inicial sin el aditivo.

En esta invención, las composiciones con el compuesto que contiene "oxi amina" mostraron un aumento del 5 al 20 % en la resistencia en estado fundido en comparación con una composición similar sin el compuesto que contiene "oxi amina".

En esta invención, las composiciones con el compuesto que contiene "oxi amina" mostraron un aumento del 4 al 131 % en la viscosidad a bajo cizallamiento, en comparación con una composición similar sin el compuesto que contiene la "oxi amina". La viscosidad a bajo cizallamiento es la viscosidad a 0,1 radianes/s.

En esta invención, las composiciones con el compuesto que contiene "oxi amina" mostraron un aumento del 4 al 112 % en la relación de viscosidades (η^* a 0,1 radianes/s a η^* a 100 radianes/s), en comparación con una composición similar sin compuesto que contiene "oxi amina".

En esta invención, las composiciones con el compuesto que contiene "oxi amina" mostraron una disminución del 6 al 48 % en la tangente delta, en comparación con una composición similar sin compuesto que contiene "oxi amina".

En esta invención, las composiciones con el compuesto que contiene "oxi amina" mantenían o superaban las propiedades mecánicas, por ejemplo, la ESCR, en comparación con una composición similar sin compuesto que contiene "oxi amina".

Con el aumento de la resistencia en estado fundido y/o de la viscosidad en estado fundido a bajo cizallamiento (η^* a 0,1 radianes/s), las resinas fabricadas según la presente invención son particularmente adecuadas para artículos fabricados, tales como películas, láminas, tubos o artículos moldeados por soplado.

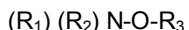
REIVINDICACIONES

1. Una primera composición que comprende al menos lo siguiente:

A) un primer polímero en base a etileno;

5 B) uno o más antioxidantes, presentes en una cantidad total mayor que 1.000 ppm, basada en el peso de la primera composición; y

C) un compuesto que contiene "oxi amina" en donde el compuesto que contiene "oxi amina" se selecciona de los compuestos representados por la Fórmula 1:



(Fórmula 1)

10 en donde R_1 y R_2 son cada uno, independientemente uno del otro, un hidrógeno, un alquilo de C_4 - C_{42} , un arilo de C_4 - C_{42} , o grupos de hidrocarburos sustituidos que comprenden O y/o N, y donde R_1 y R_2 pueden formar una estructura de anillo conjunta; y R_3 es hidrógeno, un hidrocarburo, o un grupo de hidrocarburo sustituido que comprende O y/o N.

2. La primera composición de la Reivindicación 1, en donde el Componente B está presente en una cantidad de "mayor que 1.000 ppm" a 10.000 ppm, basada en el peso de la primera composición.

15 3. La primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación en peso de Componente B a Componente C es de 10 a 0,1.

4. La primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Componente C está presente en una cantidad de 1 a 900 ppm, basado en el peso de la primera composición.

20 5. La primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto que contiene "oxi amina" es un éster de hidroxil amina.

6. La primera composición de la Reivindicación 5, en donde el éster de hidroxil amina es "metil octadecanoato de [9-(acetiloxi)- 3,8,10-trietil- 7,8,10-trimetil- 1,5-dioxa- 9-azaespiro [5.5] undec-3-il]".

7. La primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero en base a etileno del Componente A tiene una densidad mayor que 0,94 g/cm³.

25 8. La primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero en base a etileno del Componente A tiene un índice de fluidez (I_2) de 0,05 a 10 g/10 min.

9. Una segunda composición que comprende la primera composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y un segundo polímero en base a etileno.

30 10. La segunda composición de la Reivindicación 9, en donde el segundo polímero en base a etileno es el mismo que el primer polímero en base a etileno.

11. La segunda composición de la Reivindicación 9 o de la Reivindicación 10, en donde el Componente C está presente en una cantidad menor que 900 ppm, en base al peso de la segunda composición.

35 12. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una resistencia en estado fundido de al menos el 5 por ciento mayor que la resistencia en estado fundido de una composición similar que no contiene el Componente C, el compuesto que contiene "oxi amina".

13. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición tiene una viscosidad a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, de al menos el 3 por ciento mayor que la viscosidad a 0,1 radianes/s, medida a 190 °C, de una composición similar que no contiene el Componente C, el compuesto que contiene "oxi amina".

40 14. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

Superposicion de MWD medido con GPC

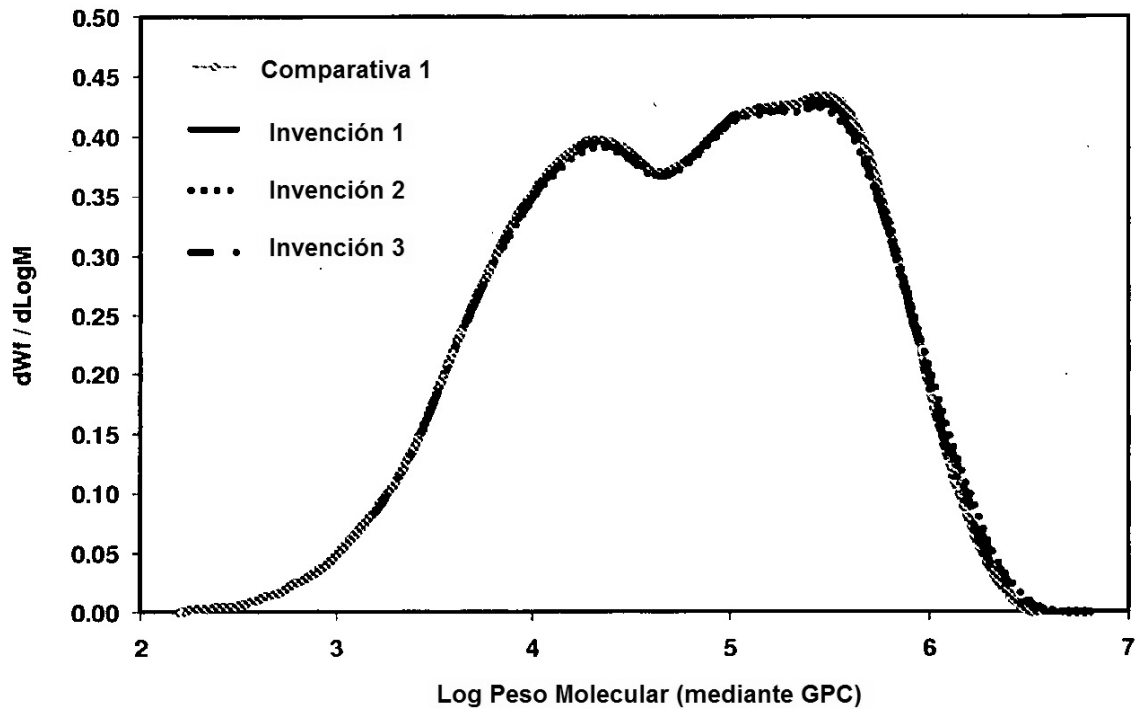


Figura 1

Superposición de MWD medido con GPC

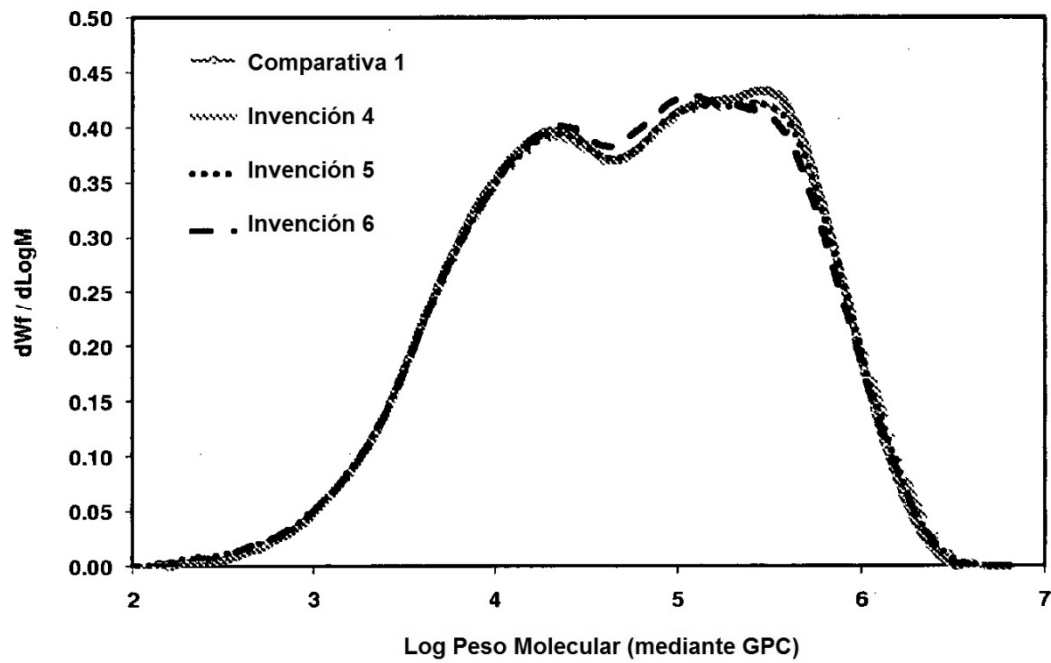


Figura 2

Superposición de MWD medido con GPC

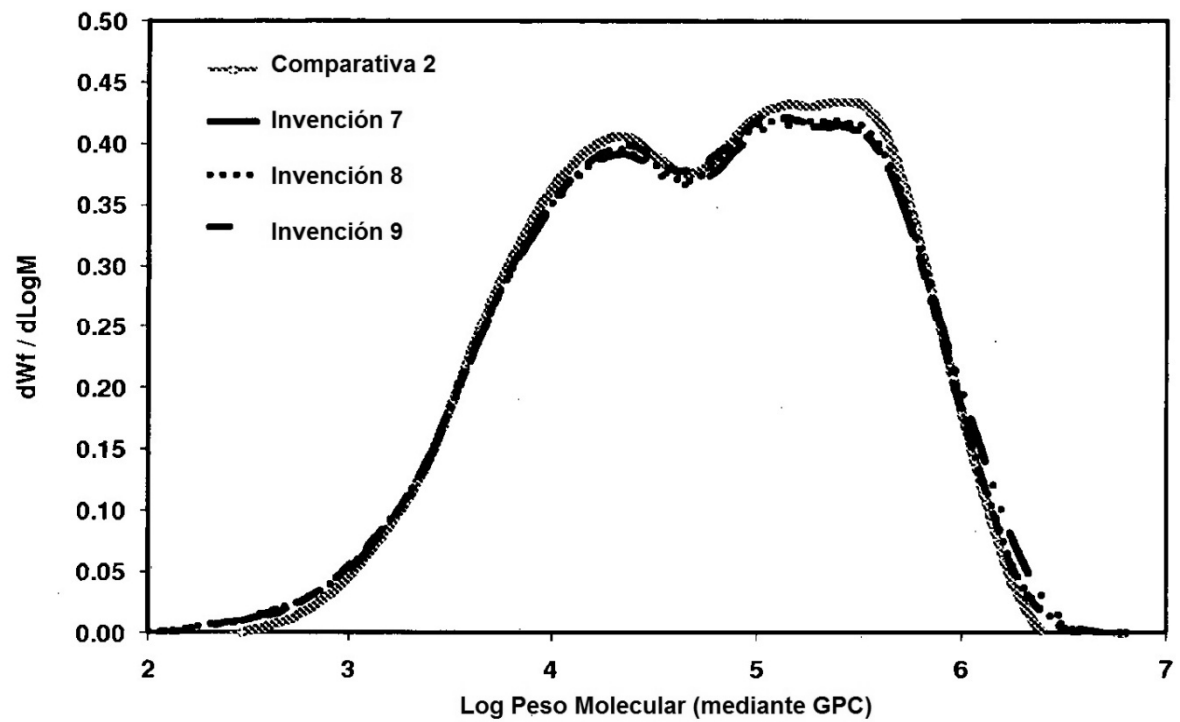


Figura 3

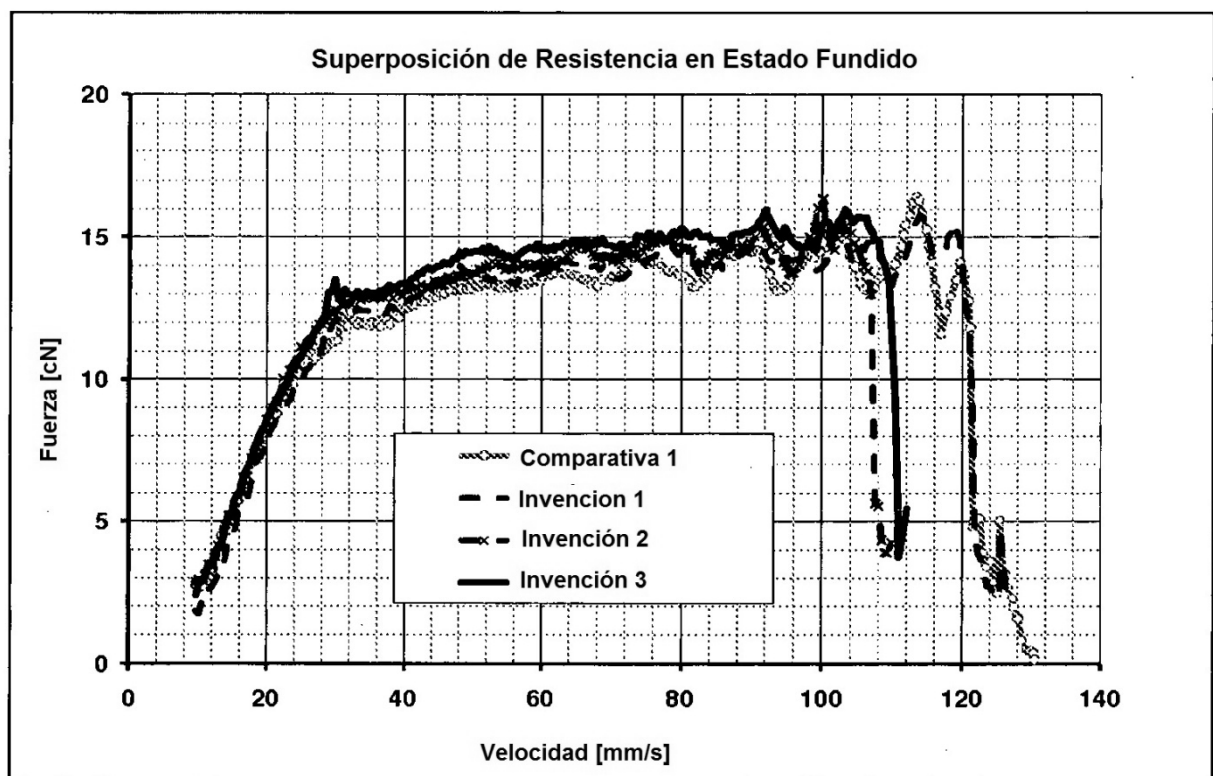


Figura 4

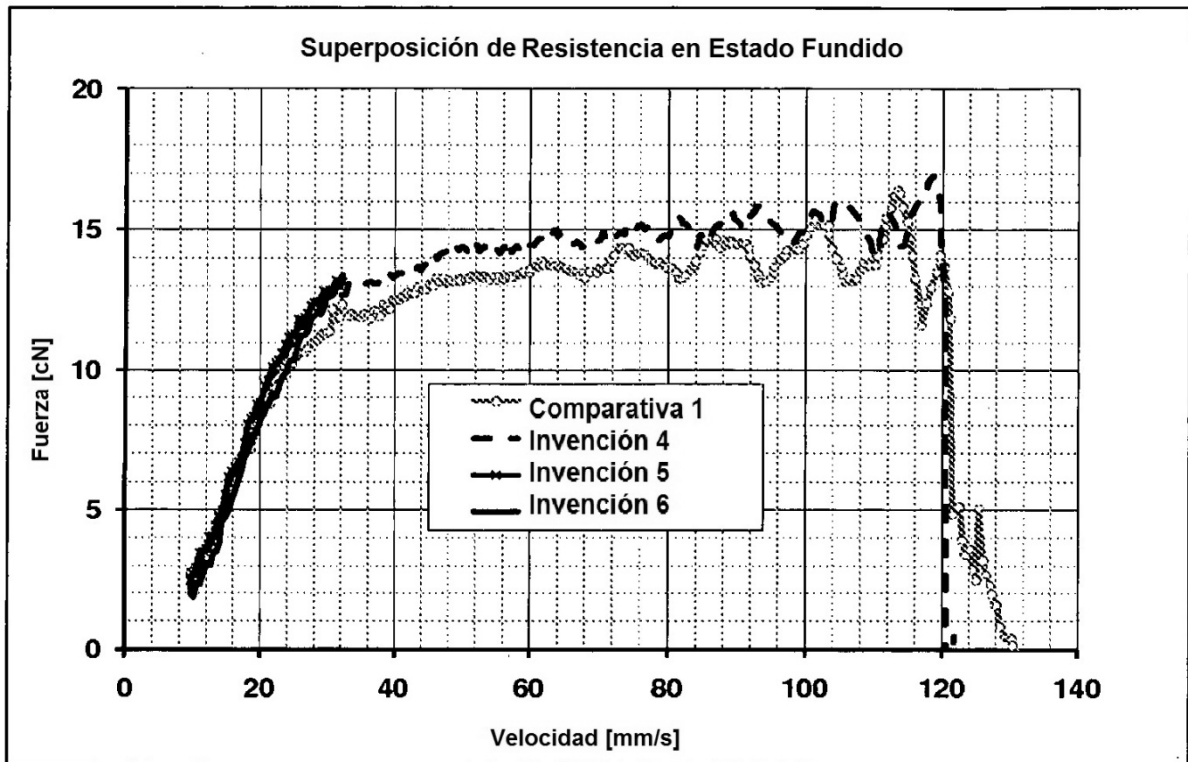


Figura 5

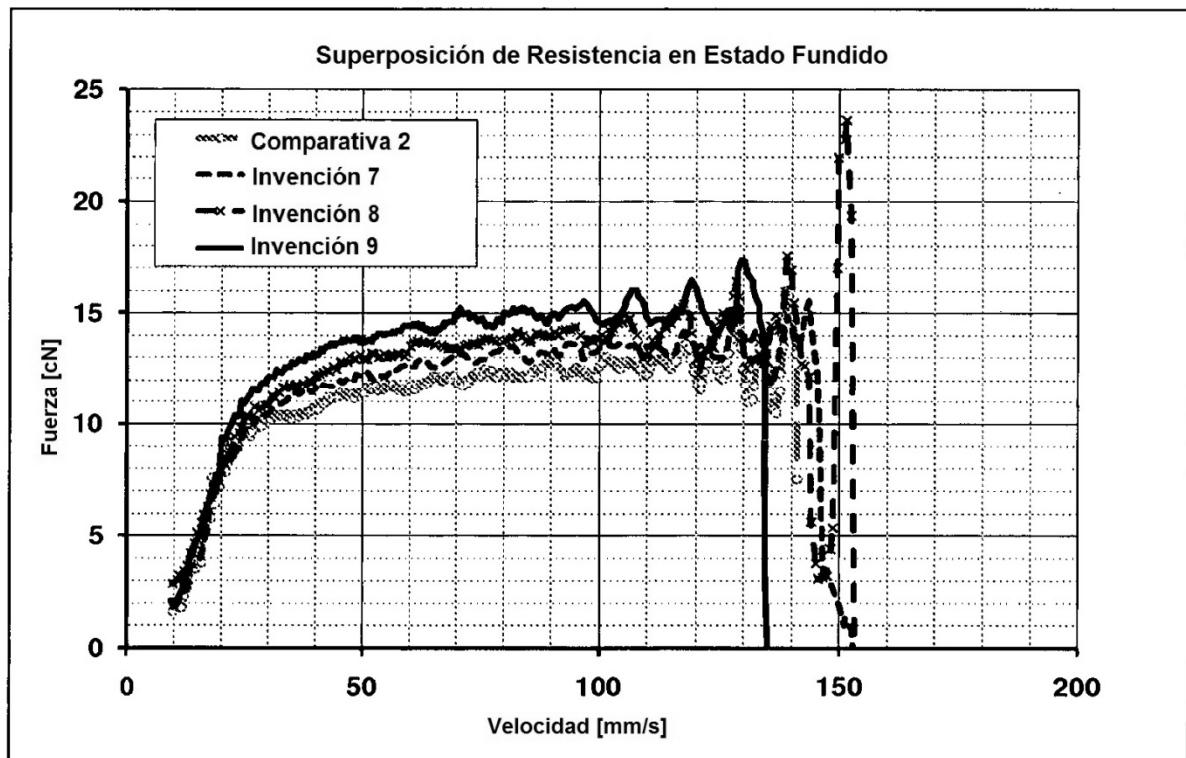


Figura 6

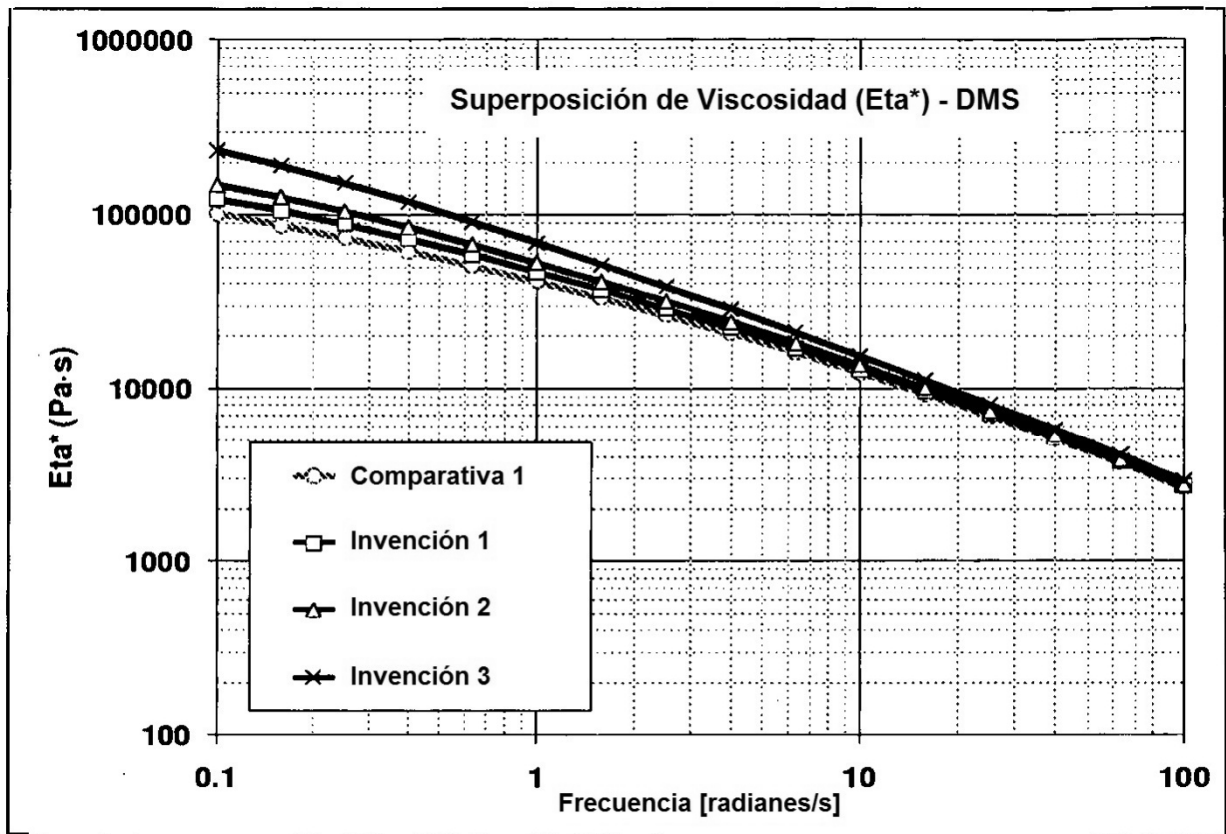


Figura 7

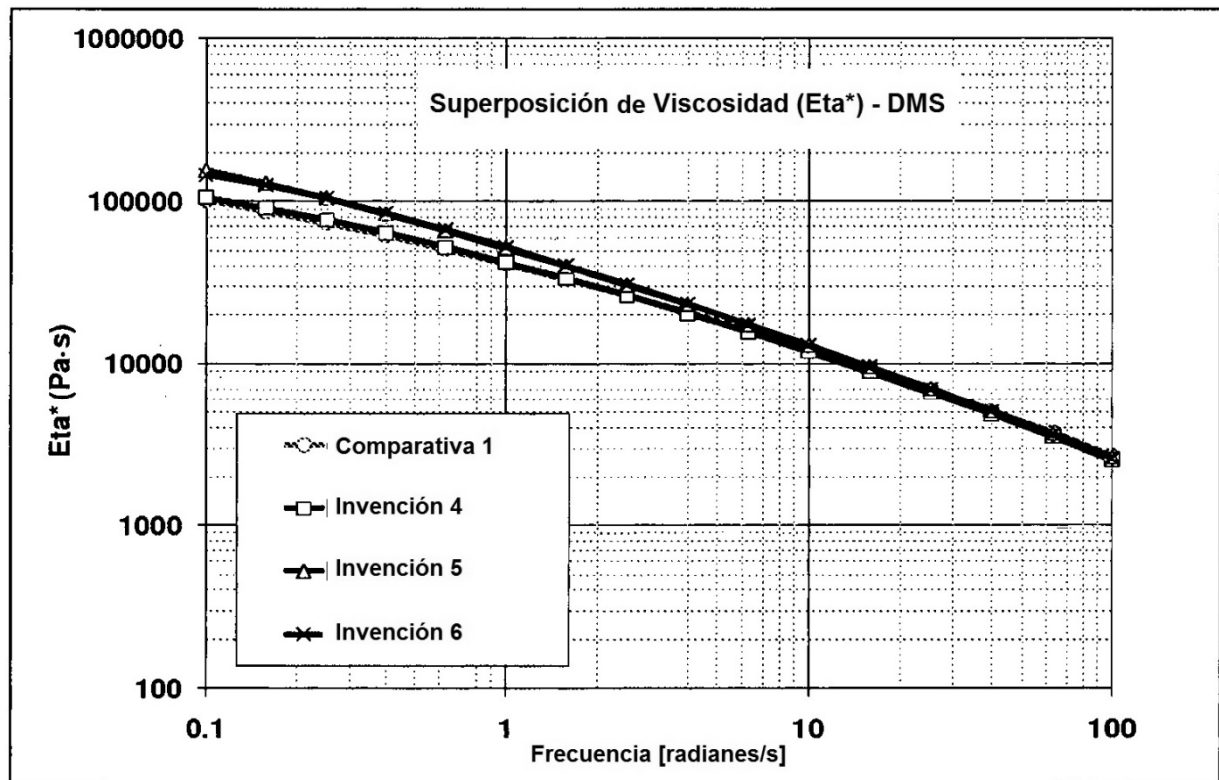


Figura 8

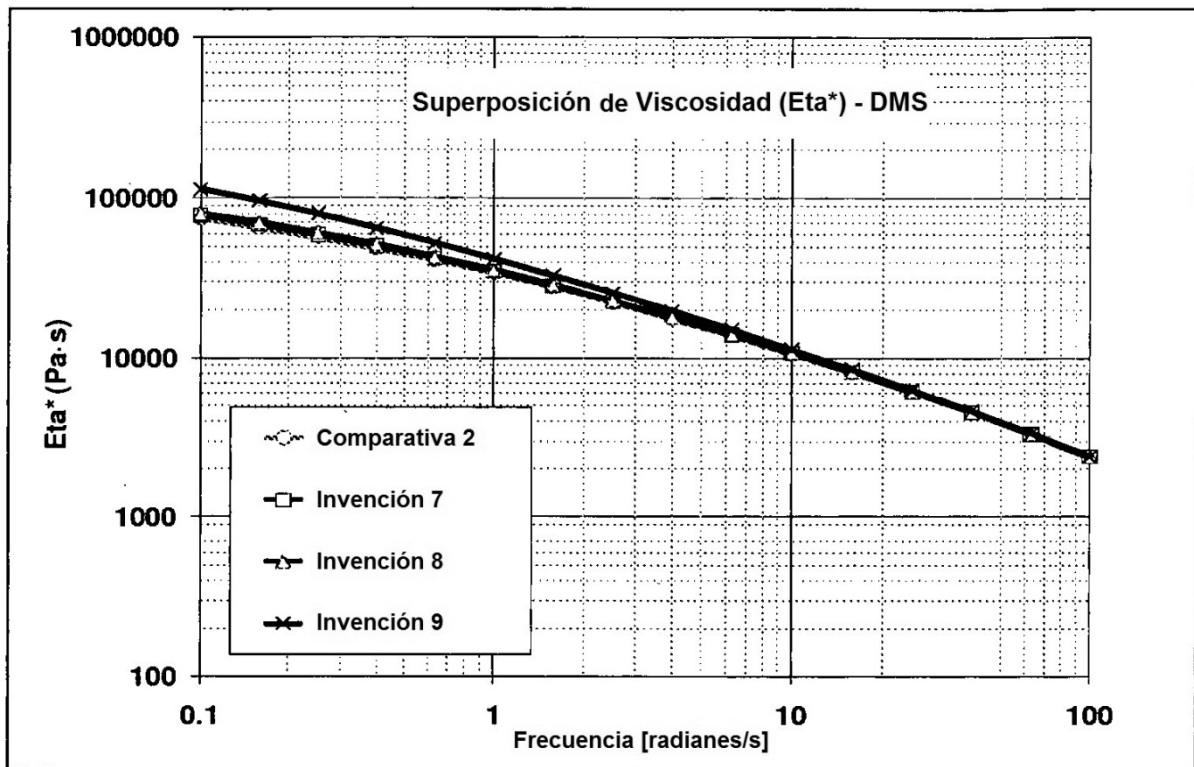


Figura 9

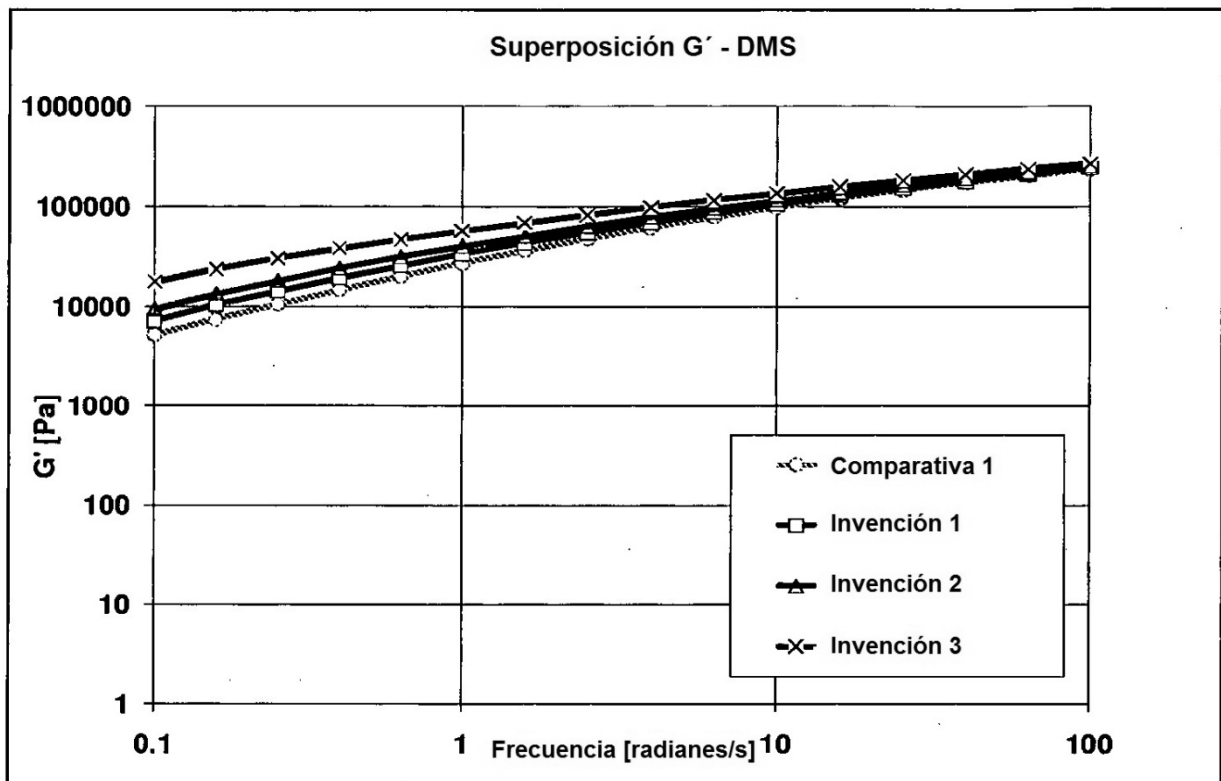


Figura 10

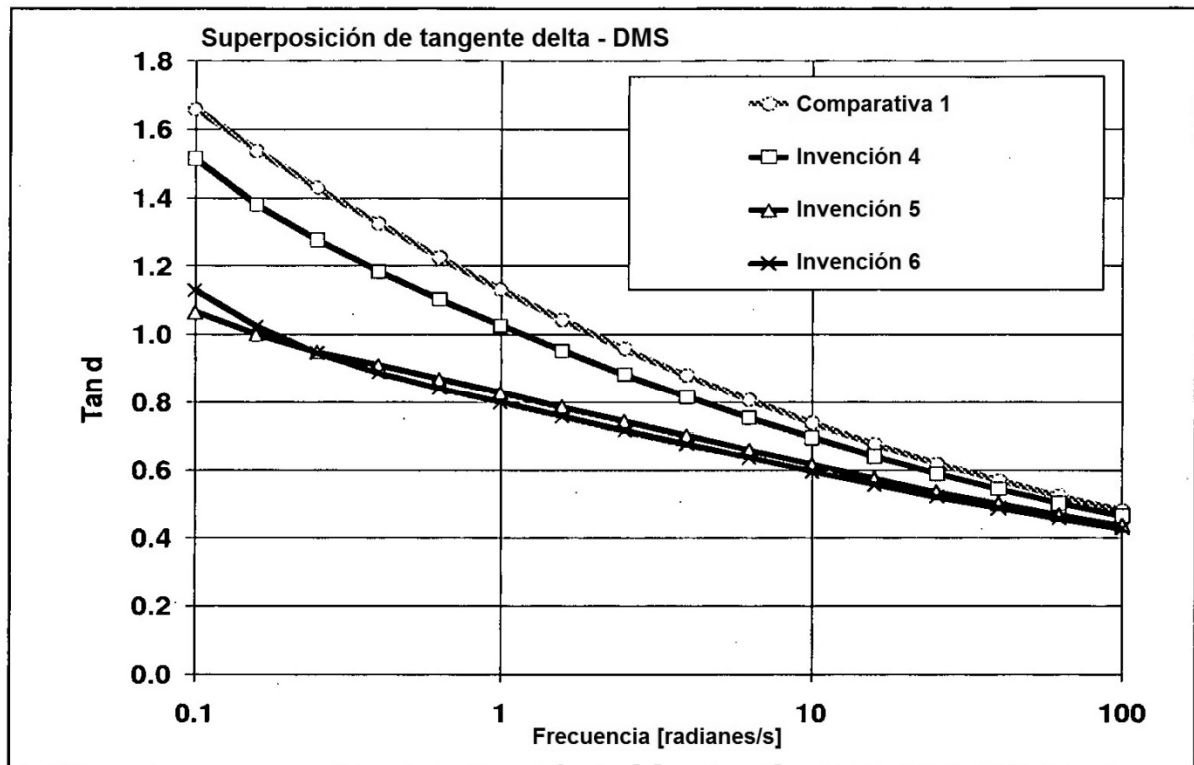


Figura 11

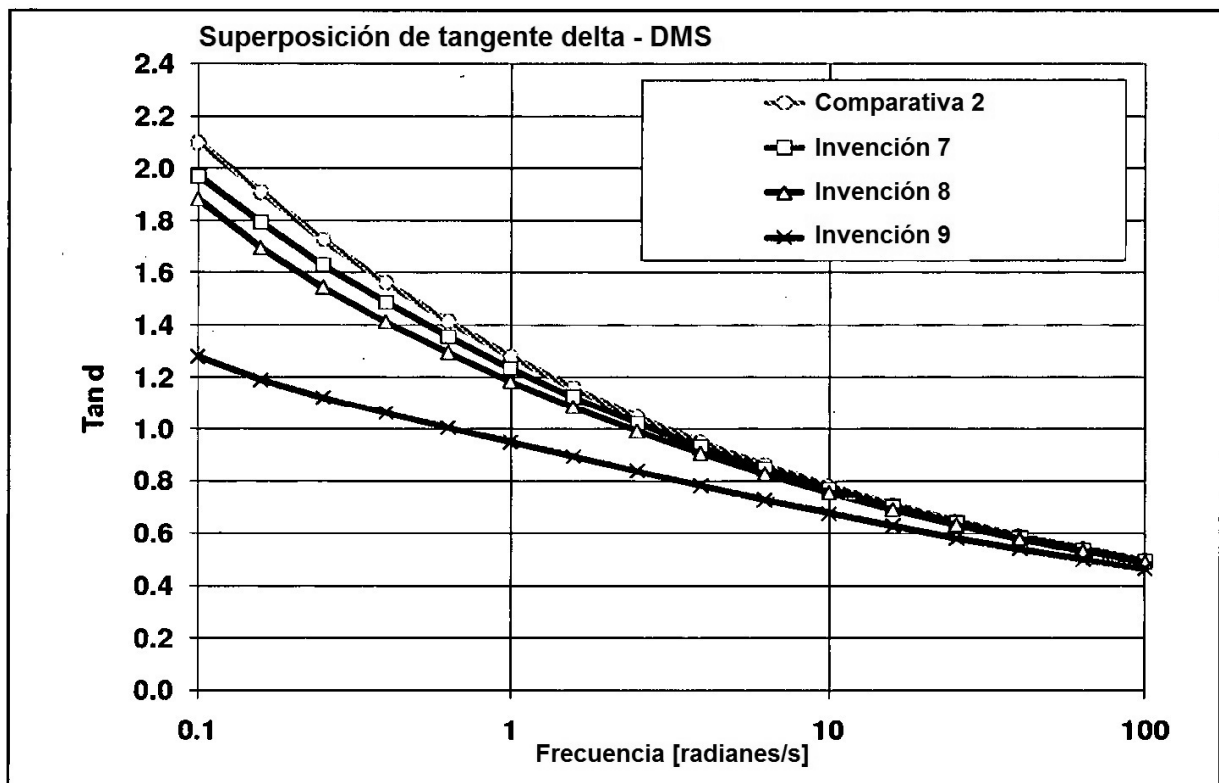


Figura 12

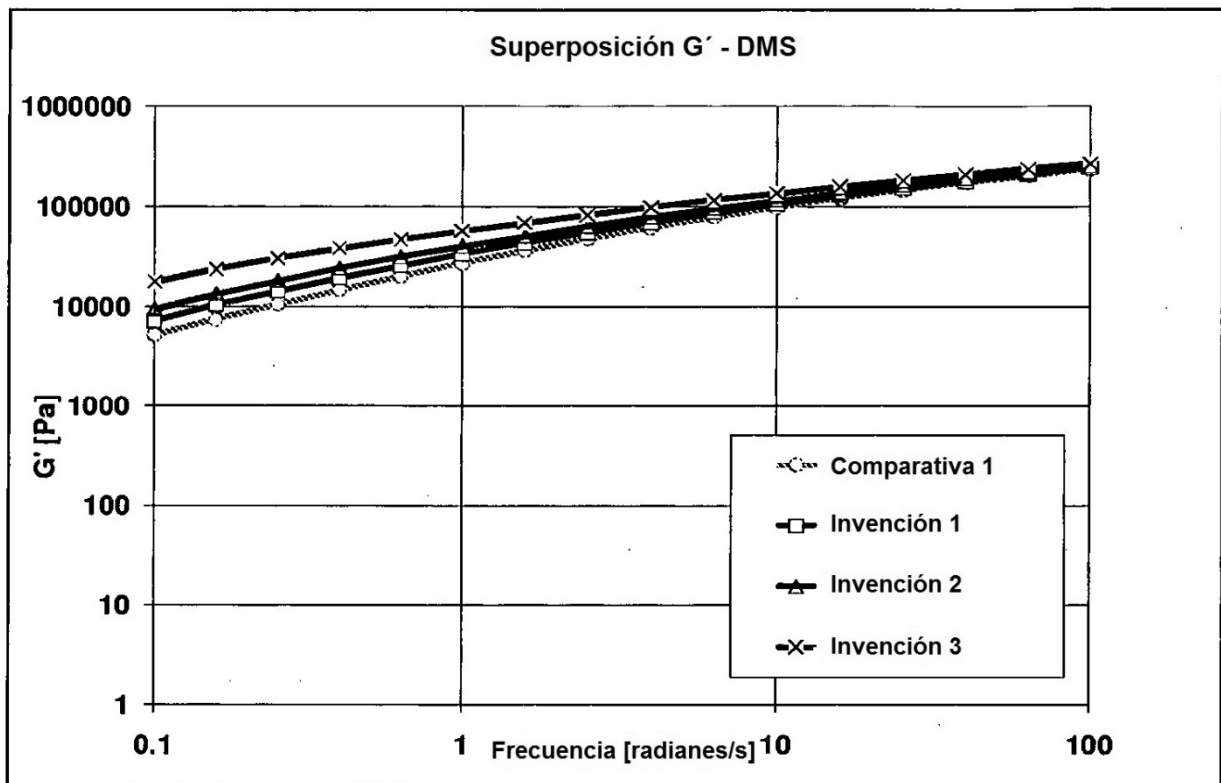


Figura 13

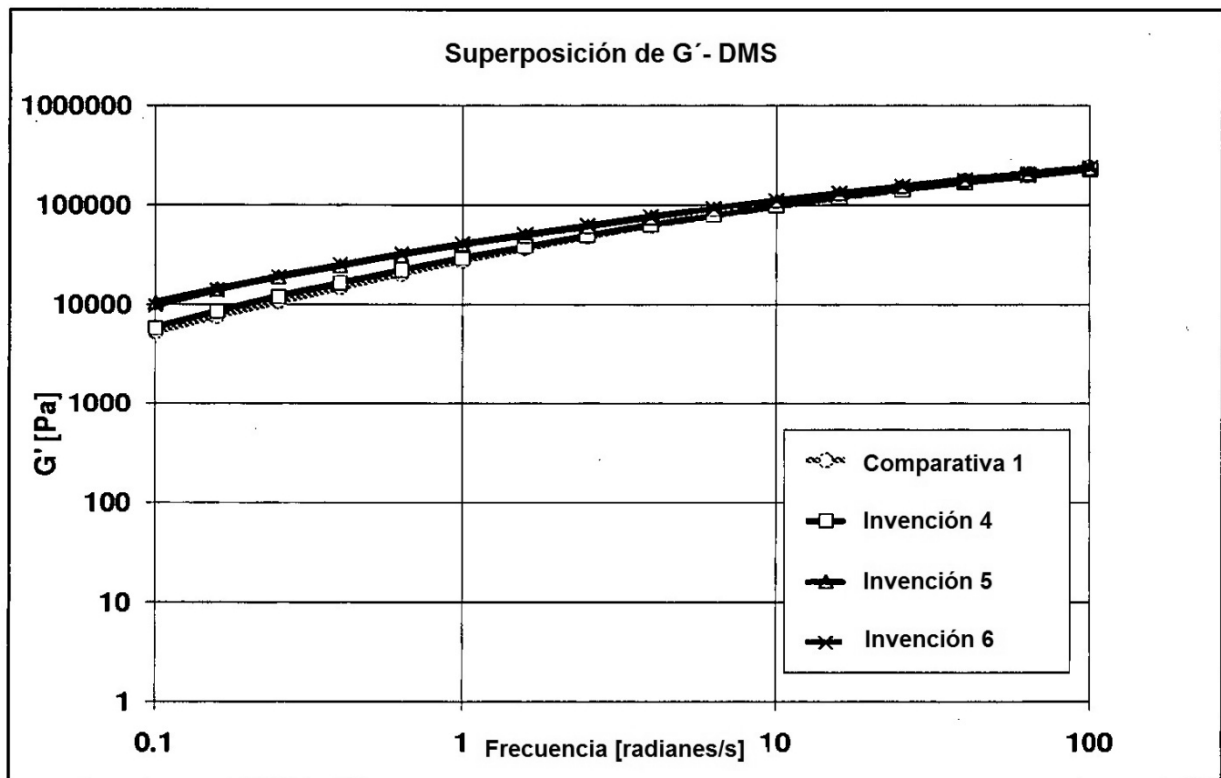


Figura 14

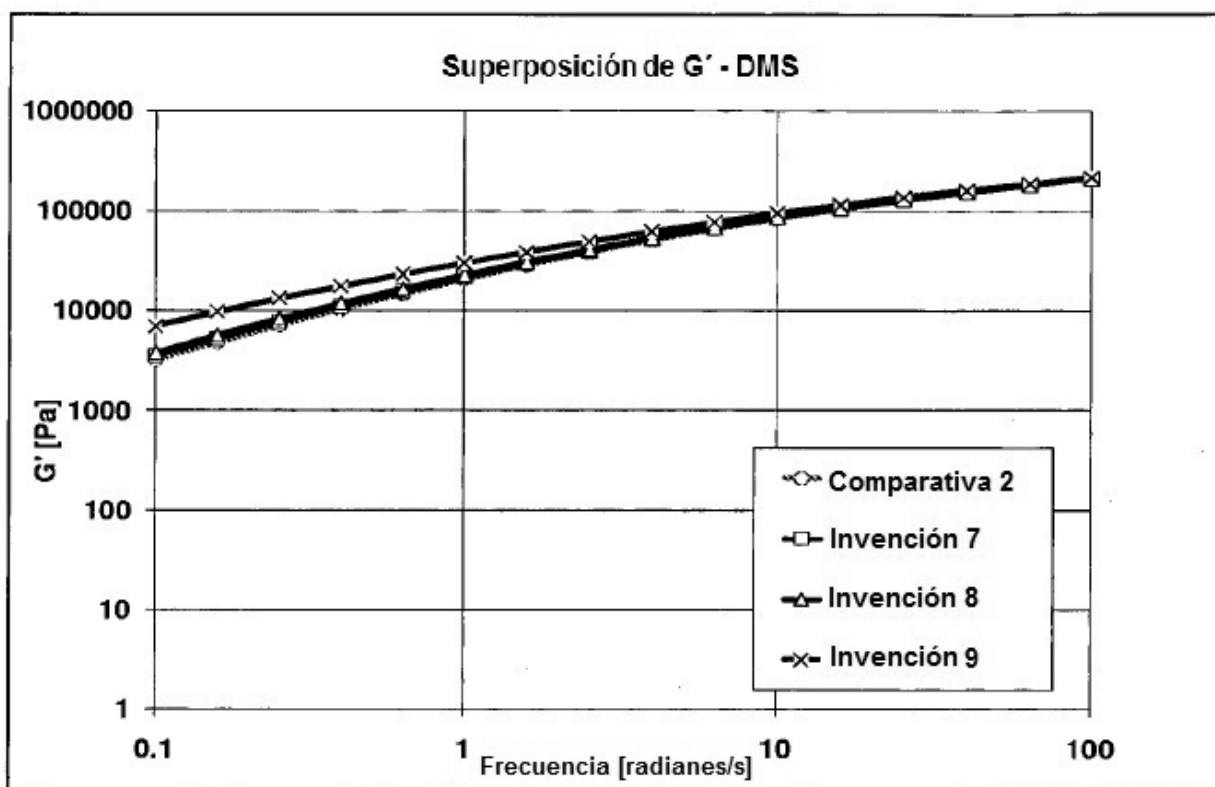


Figura 15