

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 479**

51 Int. Cl.:

C08F 8/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2008 E 08713730 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2104688**

54 Título: **Método para preparar ceras de poliolefina oxidadas**

30 Prioridad:

15.01.2007 US 623241

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

06.10.2016

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**SEVEN, MANFRED K. y
WHEELER, MARK R.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 585 479 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

Método para preparar ceras de poliolefina oxidadas

ANTECEDENTES

Campo de la invención:

- 5 La presente invención se refiere a métodos para preparar ceras de poliolefina oxidadas. Más particularmente, la invención se refiere a métodos para preparar ceras de poliolefina altamente emulsionables y de alta claridad a partir de poliolefinas de alto peso molecular a través de la oxidación en estado sólido.

Descripción de la Técnica Anterior:

- 10 Las ceras oxidadas son útiles en la formación de emulsiones que se pueden utilizar en muchas aplicaciones, incluyendo componentes de los productos de cuidado del suelo, lubricantes para el procesamiento de polímeros, lubricantes para aplicaciones textiles, aditivos para comestibles, selladores de protección, así como diversas otras aplicaciones de emulsión tales como en el tratamiento del cuero, revestimientos dispersables en agua, tintas y resinas. Las ceras tienen un peso molecular relativamente bajo y se caracterizan generalmente por tener una o más de las siguientes propiedades: (a) sólidas a temperatura ambiente; (b) bajo punto de fusión; (c) solidifican cuando se
15 enfrían; (d) baja viscosidad justo por encima del punto de fusión; y (e) insolubles en agua. Una "cera oxidada" es una sustancia que se puede caracterizar por una o más de las propiedades mencionadas anteriormente y se prepara por degradación térmica y/o química de una resina de poliolefina de alto peso molecular (es decir, un polietileno que tiene un peso molecular > 1.000.000). Los procesos de oxidación conducen a la formación de grupos funcionales carboxilo en la cera, que incorporan grupos funcionales polares en la cera, haciéndola fácilmente emulsionable en
20 medio acuoso.

- Es conocida la oxidación de poliolefinas para formar ceras oxidadas. Por ejemplo, los polietilenos se pueden oxidar por la acción de oxígeno a temperaturas elevadas para obtener productos oxidados a través de la degradación de la cadena. (Véanse, p. ej., los documentos US 3.293.112; US 3.322.711; US 4.459.388; y GB 1.087.915.) En un
25 método, la oxidación se produce mientras que el polietileno está en la fase fundida. La oxidación en fase fundida de polietileno tiene algunos límites, sin embargo, tal como la exigencia de que el gas que contiene oxígeno se desactive fácilmente en altas concentraciones a través del polietileno fundido. Si el polietileno es demasiado viscoso, la difusión de oxígeno es muy lenta y poco práctica en una escala comercial. Por lo tanto, la oxidación en masa fundida se limita generalmente a polímeros de partida de pesos moleculares relativamente bajos (que generalmente se caracterizan por viscosidades bajas). Adicionalmente, la oxidación en masa fundida aumenta, en algunos casos, la
30 viscosidad debido a la reticulación, disminuyendo adicionalmente la difusión de oxígeno y haciendo la emulsificación difícil o imposible.

- La oxidación en estado sólido es otro método para la obtención de ceras oxidadas a partir de resinas de poliolefina de elevado peso molecular a través de la degradación de la cadena. (Véanse, por ejemplo, los documentos US 5.401.811; US 5.064.908; y US 3.322.711). En comparación con la oxidación en fase fundida, la oxidación en estado
35 sólido es particularmente ventajosa, debido a que renuncia a la necesidad de transformar la resina en un líquido antes de que sea degradado por oxidación. Es decir, la oxidación de polietileno a temperaturas por debajo de su punto de fusión se opone a la reticulación del polímero. Además, el polímero de partida en la oxidación en estado sólido no está limitado a los materiales de bajo peso molecular debido a que la baja viscosidad no es un requisito previo.

- 40 Es muy deseable que las emulsiones de cera oxidada sean transparentes e incoloras con el fin de no oscurecer o impartir de otra manera un color al producto para el que están siendo utilizadas. Desafortunadamente, las propiedades de emulsión de ceras oxidadas, especialmente las obtenidas a partir de un proceso de degradación termo-oxidativa en estado sólido, tienden a ser incompatibles, a menudo conducen a productos que son bajos en la claridad, parcialmente no emulsionables y en algunos casos arenosos.

- 45 Los documentos US 6.784.251 y US 6.362.280 señalan que tanto la claridad como el color están relacionados de alguna manera con el tamaño de partícula de la cera oxidada emulsionable en una emulsión. Sin embargo, antes de la presente invención, se ha prestado relativamente poca atención a los efectos de la variación del material de

alimentación sobre la capacidad de emulsión de ceras oxidadas. (Material de alimentación de resina de poliolefina comercialmente disponible para la producción de ceras oxidadas se caracteriza típicamente por tener una distribución de tamaño de partícula grande). Por ejemplo, el documento US 5.401.811 establece que, con respecto al proceso de oxidación en estado sólido descrito, "el tamaño de partícula de las partículas de polietileno son de menor importancia". Otras publicaciones han dado a conocer que la oxidación en estado sólido implica preferiblemente el uso de polietileno finamente dividido que tiene un tamaño de partícula de 300 a 800 micras (véase, p. ej., el documento US 5.064.908). Sin embargo, estas publicaciones no abordan el efecto de la distribución del tamaño de partícula en un proceso de oxidación en estado sólido.

Por lo tanto, existe una necesidad de una cera oxidada emulsionable producida a partir de una resina de poliolefina comercial a través de un proceso de oxidación en estado sólido que no sólo es altamente emulsionable, sino que también posee un alto grado de claridad. La presente invención satisface esta necesidad, entre otras.

SUMARIO DE LA INVENCION

Resinas comerciales de material de alimentación para la producción de ceras oxidables se caracterizan a menudo por un comportamiento de emulsificación inconsistente. La solicitante ha encontrado que el tamaño de partícula de resina medio y la distribución del tamaño de partícula de un material de alimentación afecta a la velocidad y el grado de oxidación durante el la termo-oxidación en estado sólido. En particular, la solicitante ha encontrado que las partículas de resina que tienen un tamaño relativamente pequeño se someten a una oxidación más rápida y más uniforme, lo cual, sorprendentemente, resulta en una cera de poliolefina que tiene un índice de acidez más alto y más uniforme. Además de ello, las resinas que tienen una distribución estrecha de tamaños de partícula (p. ej., menor varianza) se oxidan de manera más uniforme, lo que conduce a un índice de acidez más uniforme en la cera resultante. El índice de acidez relativamente alto y más uniforme de una cera, a su vez, facilita de forma beneficiosa la dispersión uniforme en una emulsión acuosa. Por el contrario, las partículas de resina relativamente más grandes típicamente se oxidan más lentamente y con un índice de acidez inferior; también una alta varianza en el tamaño de partícula aquí conduce a una oxidación no homogénea de las partículas de resina. Esta oxidación desigual y el índice de acidez bajo resultan en una cera que tiene un comportamiento deficiente de emulsificación y/o no es emulsionable o tiene un alto número de partículas no emulsionables.

Un objeto de la presente invención, por lo tanto, es proporcionar un método para producir una cera de poliolefina que esté uniformemente oxidada. Por consiguiente, se proporciona un método para producir una cera oxidada, que comprende (a) proporcionar un material de alimentación de resina de poliolefina uniforme que tenga un tamaño medio de partícula de 177 μm (malla 80) a 595 μm (malla 30), y una desviación estándar en el tamaño de partícula no mayor que 125 μm ; en el que la resina de poliolefina tiene un índice de fluidez en masa fundida entre 0,1 y 1,0 g/10 min a 190°C con un peso de 21,6 kg, según se determina utilizando el método ASTM D-1238/39 o -79; y (b) oxidar dichas partículas de resina de poliolefina de alto peso molecular en un estado sólido para producir una cera que tenga un índice de acidez predeterminado.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir una emulsión acuosa de una cera oxidada que tenga un alto grado de claridad. Por lo tanto, se proporciona un método para preparar una emulsión acuosa, que comprende (a) proporcionar un material de alimentación de resina de poliolefina uniforme que tenga un tamaño medio de partícula de 177 μm (malla 80) a 595 μm (malla 30), y una desviación estándar en el tamaño de partícula menor que 125 μm ; en el que la resina de poliolefina tiene un índice de fluidez en masa fundida entre 0,1 y 1,0 g/10 min a 190°C con un peso de 21,6 kg, según se determina utilizando el método ASTM D-1238/39 o -79; (b) oxidar dichas partículas de resina de poliolefina de alto peso molecular en un estado sólido para producir una cera que tenga un índice de acidez predeterminado; y (c) combinar dicha cera con un medio acuoso para formar una emulsión.

DESCRIPCION DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención proporciona un método para producir una cera oxidada que es altamente emulsionable en un medio acuoso y que tiene una alta claridad de la emulsión. En particular, la invención está dirigida a un método para convertir un material de alimentación de resina de poliolefina uniforme, que tiene un tamaño pequeño y estrechamente distribuido de partículas, en una cera a través de la oxidación en estado sólido. En determinadas realizaciones, el material de alimentación de resina de poliolefina uniforme se obtiene a partir de un material de alimentación disponible comercialmente de resina de poliolefina, que tiene una gran varianza en tamaños de partículas.

Con el fin de simplificar la descripción de esta invención, el polietileno se utiliza en lo sucesivo en esta memoria para ejemplificar poliolefinas que se pueden utilizar con la presente invención. Sin embargo, se entiende que la invención no sólo incluye homopolímeros y copolímeros de etileno, sino que también incluye otros tipos de poli-alfa-olefinas cristalizables homopoliméricas o copoliméricas, tales como homopolímeros y copolímeros de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-buteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-etil-1-hexeno, 6-metil-1-hepteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares.

Un aspecto de la invención implica proporcionar un material de alimentación de resina de polietileno uniforme que tenga un tamaño medio de partícula de 177 μm (malla 80) a 595 μm (malla 30), más preferiblemente de 177 μm (malla 80) a 420 μm (malla 40), e incluso más preferiblemente de 177 μm (malla 80) a 597 μm (malla 50). Preferiblemente, los tamaños de las partículas tienen una desviación estándar de menos de 125 μm , más preferiblemente menos de 100 μm , e incluso más preferiblemente menos de 75 μm . Tamaño de malla, tal como se utiliza en esta memoria, se mide de acuerdo con la escala de malla estándar de EE.UU. Generalmente, el tamaño medio de partícula del material de alimentación de resina de polietileno uniforme está predeterminado para una aplicación particular.

En realizaciones preferidas, el material de alimentación de resina de polietileno uniforme se deriva de un material de alimentación bruto que contiene una gran distribución de tamaños de partículas de resina (p. ej., un material de alimentación bruto que comprende partículas de resina con una varianza en el tamaño de partícula mayor que 300 μm). Por "material de alimentación bruto" se entienden resinas tal como se producen directamente a partir de un reactor en forma de polvo a través de, por ejemplo, un procedimiento en suspensión de polietileno que funciona en isobutano o hexano, o como se derivan del mismo, o como un material de partida de un procedimiento "fuera de especificación". Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el método implica la selección del material de alimentación para separar partículas grandes, p. ej., > 595 μm (> malla 30) y pequeñas, p. ej., < 125 μm (< malla 120) antes de la oxidación. El control de los tamaños de partículas de material de alimentación resulta en una menor variación en el producto acabado, particularmente con respecto a la variación del índice de acidez dentro de un lote fabricado.

Un método para derivar el material de alimentación de resina de polietileno de uniforme de un material de alimentación bruto implica el uso de una técnica de separación. Se puede utilizar cualquier técnica de separación conocida en la técnica, siempre que sea capaz de lograr una población de partículas que tenga un tamaño de partícula muy bajo y una estrecha distribución de tamaños de partículas. Ejemplos de este tipo de técnicas incluyen tamizado y clasificación mediante, por ejemplo, un clasificador de aire. El proceso de separación puede ser continuo o por lotes.

En determinadas realizaciones, un material de alimentación de resina de polietileno uniforme se deriva de un material de alimentación bruto a través de un proceso de tamizado. Estas realizaciones implican preferiblemente hacer pasar el material de alimentación bruto a través de una serie de tamices que se apilan de modo que cada uno de los tamices en la serie posea aberturas de diámetro subsiguientemente más pequeño (es decir, los tamices se apilan desde el más tosco al más fino). Un conjunto completo de tamices apilados puede incluir, por ejemplo, tamices con aberturas de los siguientes tamaños: 3360 μm , 2380 μm , 1680 μm , 1190 μm , 840 μm , 595 μm , 500 μm , 420 μm , 297 μm , 210 μm , 177 μm , 149 μm , 125 μm , 105 μm , 74 μm y 53 μm (mallas 6, 8, 12, 16, 20, 30, 35, 40, 50, 70, 80, 100, 120, 140, 200 y 270, respectivamente). El material de alimentación bruto se hace pasar a través de la pila de tamices mediante la aplicación de una fuerza sobre el material de alimentación bruto en una dirección que es generalmente consistente con el gradiente de tamaño de la pila. Ejemplos de tales fuerzas incluyen la gravedad, la fuerza centrífuga, y sacudimiento.

Los tamices se pueden construir de cualquier material tal como latón o acero inoxidable, siempre que el material sea lo suficientemente fuerte para soportar las fuerzas impuestas al material de alimentación bruto y sea inerte con respecto al material de alimentación bruto.

La distribución de tamaño de partícula se puede determinar, por ejemplo, haciendo pasar una muestra del material de alimentación a través de la pila de tamices que está dispuesta con los tamices más gruesos primero, seguidos de tamices subsiguientemente más finos y recogiendo la porción que se acumula entre tamices adyacentes. El tamaño medio de partícula de material retenido en un tamiz particular se calcula como la media aritmética de las aberturas de diámetro en dos tamices adyacentes en la pila. La Ecuación 1 muestra este cálculo.

$$d_i = d_u + d_o/2 \quad (\text{Ecuación 1})$$

en donde,

d_i = diámetro del tamiz i-ésimo en la pila;

d_u = abertura de diámetro a través de la cual pasarán partículas (prosecución del tamiz i-ésimo);

y

5 d_o = abertura de diámetro a través de la cual no pasarán partículas (tamiz i-ésimo).

Dado que no es práctico contar cada una de las partículas individualmente y calcular una media, el tamaño medio de las partículas se puede calcular en base al peso. Esto se puede hacer con la Ecuación 2:

$$d_{gw} = \log^{-1} [\sum W_i \log d_i / \sum W_i] \quad (\text{Ecuación 2})$$

10 La varianza en la distribución se puede expresar, por ejemplo, en términos de la desviación estándar que es igual a la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones de la media aritmética. La desviación estándar se puede calcular por medio de la ecuación 3:

$$S_{gw} = \log^{-1} [\sum W_i \log d_i - \log d_{gw}]^2 / \sum W_i^{0.5} \quad (\text{Ecuación 3})$$

15 Algunos materiales de alimentación brutos contienen sólo una pequeña cantidad de partículas finas (y una gran cantidad correspondiente de partículas grandes). La provisión de un material de alimentación uniforme de partículas finas a partir de estos materiales de alimentación brutos mediante separación por sí sola puede no ser económica, debido a que un gran porcentaje del material de alimentación se retira del proceso y, por lo tanto, no está disponible para la oxidación. Además, el reciclaje de las partículas de resina grandes puede no ser práctico o económicamente factible en determinadas operaciones. Por lo tanto, de acuerdo con determinadas realizaciones, las resinas de material de alimentación brutas se muelen para producir un material de alimentación de resina de poliolefina
20 uniforme antes de la oxidación. Esto se puede hacer en una diversidad de equipos tales como un molino de chorro. Sin embargo, las partículas molidas obtenidas de esta manera se hacen pasar preferiblemente a través de un clasificador para obtener la distribución de tamaño de partícula deseado.

Materiales de alimentación de poliolefina brutos que son oxidables de acuerdo con la presente invención incluyen poli-alfa-olefinas homopoliméricas o copoliméricas cristalizables.

25 Poli-alfa-olefinas particularmente preferidas incluyen polietilenos, incluyendo polietilenos de baja densidad, lineales de baja densidad y de alta densidad. Polietilenos preferidos también incluyen homopolímeros y copolímeros de etileno principalmente con buteno, hexeno, octeno, CO, u otros monómeros conocidos en la técnica para polimerizar con polietileno. Los polietilenos más preferidos incluyen polietilenos de alta densidad debido a la dificultad de oxidar estos polietilenos en los procesos de oxidación en fase fundida conocidos en la técnica. Estos polietilenos son
30 preferiblemente homopolietilenos o copolímeros con un contenido en comonómeros por ciento menor que 10 por ciento en peso, más preferiblemente menor que 2 por ciento en peso.

El polietileno del material de alimentación bruto tiene preferiblemente una densidad superior a 0,910 g/cm³, más preferiblemente de 0,930 hasta 0,980 o superior g/cm³ e incluso más preferiblemente de 0,940 a 0,970 g/cm³. La densidad se mide por columna de gradiente, por ejemplo, de acuerdo con la norma ASTM D1505-68 o -85. Se
35 entiende, sin embargo, que la densidad del polímero aumenta a medida que aumenta el grado de oxidación. Este es el resultado de la sustitución de átomos de oxígeno más pesados para átomos de hidrógeno más ligeros en el polímero. Por consiguiente, los intervalos de densidades de la cera oxidada de acuerdo con esta invención pueden ser, por ejemplo, entre 0,930 y 1,050 g/cm³, dependiendo el valor exacto en cualquier caso de la densidad inicial del polímero de partida y del grado de oxidación.

40 Poli-alfa-olefinas homopoliméricas o copoliméricas cristalizables preferidas del material de alimentación bruto se pueden preparar por cualquier procedimiento de polimerización convencional para la preparación de materiales poliméricos. Por ejemplo, se puede obtener polietileno con una densidad de 0,930 - 0,980 g/cm³ utilizando un sistema de catalizador de Philips, es decir, óxido de cromo sobre un soporte de SiO₂-Al₂O₃, en donde al menos parte del cromo está en el estado hexavalente. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas de 60 - 260°C. (Véase, p.
45 ej., el documento US 2.825.721). Otro sistema de catalizador capaz de formar polietileno de alta densidad utilizado en esta memoria se describe en el documento US 2.816.883. Todavía otro sistema de catalizadores que consiste esencialmente en oxitricloruro de vanadio y dicloruro de etil-aluminio producirá polietileno de alta densidad. Todavía otro sistema de catalizador que proporciona polietileno de peso molecular muy alto y una densidad de aproximadamente 0,96 comprende TiCl₃ y cloruro de dietil-aluminio. Un método todavía adicional para producir
50 polietileno de alta densidad es el proceso Ziegler que implica el uso de un catalizador que consiste esencialmente en

compuesto del Grupo IV-B, V-B y metales IV-B y un compuesto de trialquil-aluminio tal como se describe en la patente belga N° 533.362. Todavía otro método para formar polietileno de alta densidad que puede funcionar en esta memoria se describe en el documento US 2.949.447. Son igualmente adecuados materiales de alimentación de polietileno producidos por los catalizadores de metaloceno más nuevos. Otros métodos de producir polietileno con una densidad en el intervalo de 0,930-0,980 g/cm³ son bien conocidos por los expertos en la técnica. Polietileno ramificado de baja densidad convencional (p. ej., 0,91 - 0,93 g/cm³) puede prepararse de acuerdo con el documento GB 471590 o US 2.153.553, así como otros métodos conocidos.

Materiales de alimentación brutos particularmente preferidos son resinas de alta densidad, de tipo de alto peso molecular. Tales materiales de alimentación brutos preferiblemente no están densificados y preferiblemente no se mezclan con cualesquiera estabilizadores tales como antioxidantes. Materiales de alimentación brutos particularmente preferidos son aquellos que exhiben una superficie de tipo "palomita de maíz" (en oposición a una superficie generalmente esférica o plana) con un tamaño de poro y superficie específica relativamente grande. Sin embargo, también se contempla que los materiales de alimentación brutos de la presente invención incluyan poliolefinas de alta densidad convencionales tales como polietileno, que han sido densificadas, granuladas, recuperados a través de reciclaje u obtenidas de una fuente "fuera de especificación".

Los materiales de alimentación de polietileno de alta densidad, utilizados en la presente invención, tienen un índice de fluidez en masa fundida, o índice de fusión (MI), de 0,1 a 1,0 g/10 min a 190°C, con un peso 21,6 kg. El índice de fusión se determina utilizando el método ASTM D1238-89 o -79.

De acuerdo con la invención, el material de alimentación de resina de poliolefina uniforme se oxida en un estado sólido para producir una cera que tiene un índice de acidez predeterminado. En general, el procedimiento de oxidación consiste en hacer pasar un gas que contiene oxígeno (p. ej., aire u oxígeno o algo de ozono) por encima de un polímero en forma de partículas a una temperatura de al menos 65°C, pero por debajo del punto de fusión cristalino de una parte significativa del polietileno en partículas. Para determinados polietilenos, esta temperatura de fusión está típicamente por debajo de 135°C. La temperatura del procedimiento de acuerdo con la presente invención es preferiblemente 95° a 135°C, siendo la más preferida una temperatura de 130° a 132°C. El límite superior de la temperatura del procedimiento de la presente invención viene dictado por el punto de fusión o de reblandecimiento del polietileno, dado que el polietileno fundido es difícil de oxidar de acuerdo con la presente invención. A temperaturas de procedimiento muy por debajo del límite inferior, la oxidación es significativamente más lenta de lo que sería en la práctica en un proceso comercial.

El gas que contiene oxígeno utilizado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier gas o mezcla de gases que contienen oxígeno molecular u ozono que oxidarían el polietileno. Sin embargo, se prefiere el aire debido a la disponibilidad, facilidad de manipulación y factores de seguridad. El flujo de gas que contiene oxígeno, requerido para oxidar el polietileno de acuerdo con la presente invención, depende del diseño y de los parámetros de procesamiento tales como el tipo de placa difusora, diámetro del reactor y área de la sección transversal de un lecho fluido. El procedimiento de acuerdo con la presente invención implica preferiblemente separar continuamente aire desde un extremo del reactor al otro y reciclarlo, junto con el oxígeno constituyente, para el suministro adecuado de oxígeno para la oxidación de la resina de polietileno. El flujo de oxígeno/aire a través del reactor es preferiblemente de 0,4 a 1,0 litros estándar por minuto por kilogramo (SLM/kg). Preferiblemente, el reactor se hace funcionar a una presión de 172 kPa a 862 kPa (25 a 125 psig).

El proceso de oxidación de acuerdo con la presente invención se puede realizar en una diversidad de reactores o tipos de equipo. Por ejemplo, un método implica hacer pasar gas con contenido en oxígeno en un horno y sobre una resina de material de alimentación. Otro método implica suspender partículas de la resina de material de alimentación en agua o en un disolvente orgánico inerte y burbujear aire a través de la suspensión o presurizar el sistema con aire. Todavía otro método implica hacer pasar un gas que contiene oxígeno a través de un lecho fluidizado de partículas de polietileno. Todavía otros métodos implican hacer pasar un gas con contenido en oxígeno a través de un cono doble o aparato de mezcladura en V que contiene el material de alimentación de resina. El proceso de oxidación puede ser por tandas o continuo, pero es preferiblemente continuo.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede oxidar el polietileno en partículas a índices de acidez significativamente altos y consistentes en tiempos de permanencia relativamente reducidos. El progreso de la oxidación se puede determinar por varios medios tales como índice de acidez por titulación o métodos instrumentales tales como espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR) o espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR). En general, los productos se pueden oxidar fácilmente a cualquier índice de acidez deseado, sin embargo, el producto de polietileno en partículas oxidado preferido separado del reactor tiene un índice de acidez de

al menos 4, preferiblemente de 10 a 50, y más preferiblemente de 10 a 35. Los índices de acidez se pueden determinar, por ejemplo, mediante titulación en xileno hirviendo con KOH metanólico o butanólico contra fenoltaleína, habiéndose disuelto 1 g de polietileno oxidado en 100 a 200 g de xileno y siendo la disolución de KOH 1/10 normal. Ceras que tienen un índice de acidez relativamente bajo son más sensibles a las variaciones en el material de alimentación debido a que la degradación global y la funcionalidad química son menores. Adicionalmente, el índice de acidez inferior significa que aumentará cualquier variación en el comportamiento de la emulsificación. Dado que se controla la variación en el tamaño de las partículas del material de alimentación, la producción de ceras que poseen índices de acidez inferiores es la más beneficiada por la presente invención.

Tal como se indicó anteriormente, el polietileno de alto peso molecular del material de alimentación se somete a degradación a través de oxidación para formar ceras de polietileno de un peso molecular relativamente más bajo. El grado de oxidación del material de alimentación determina, en parte, la cantidad de degradación y, por tanto, el peso molecular de la cera oxidada resultante. La viscosidad y el peso molecular de las ceras oxidadas pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas según se requiera por la aplicación. Tal como se utiliza en esta memoria, el peso molecular se basa en cromatografía de permeación en gel (GPC), a menos que se indique lo contrario. En determinadas realizaciones, una cera emulsionable tiene un peso molecular no mayor que 20.000 y una viscosidad no mayor que 15.000 cps a 150°C. Más preferiblemente, la cera tiene un peso molecular no mayor que 10.000 y una viscosidad no mayor que 10.000 cps a 150°C, e incluso más preferiblemente, la cera tiene un peso molecular de 2000 a 8000 y una viscosidad de 200 a 800 cps a 190°C.

Las ceras hechas por el método de la presente invención tienen preferiblemente un punto/pico de fusión (T_m) tal que es un sólido a temperatura ambiente, pero que funde a una temperatura que es conveniente para su procesamiento. En una realización preferida, la cera tiene un T_m de 50 a 200°C, más preferiblemente, de 100 a 150°C, e incluso más preferiblemente de 125 a 145°C.

En una realización adicional de la presente invención, la cera oxidada se combina con un medio acuoso para formar una emulsión. La cantidad de agua en la emulsión varía generalmente dependiendo de la concentración deseada de la emulsión, pero es generalmente de entre 40 y 80% en peso, preferiblemente entre 50 y 70% en peso, y siendo más preferiblemente entre 60 y 65% en peso de agua.

En determinadas realizaciones, se añade una base a la emulsión para hacer que la disolución acuosa sea de carácter básico, y típicamente se selecciona de aminas orgánicas o inorgánicas e hidróxido de potasio. Las cantidades de base pueden oscilar hasta 10% en peso, preferiblemente entre 1 y 8% en peso, más preferiblemente entre 2 y 6% en peso, siendo 3-4% en peso de base la más preferida. También se pueden añadir a la emulsión uno o más tensioactivos.

Una medida relativa del tamaño de partícula es el índice de Klett. Preferiblemente, la emulsión tiene un índice de Klett de no mayor que 175, más preferiblemente no mayor que 75, incluso más preferiblemente no mayor que 50, y lo más preferiblemente no mayor que 30; y un pH de 4 a 10.

La emulsión (diluido hasta un contenido en sólidos de 1%) tiene preferiblemente una transmitancia de luz a 525 nm con una longitud de trayectoria de la luz de 20 mm de al menos 50%, preferiblemente al menos 65%, más preferiblemente al menos 75%, aún más preferiblemente al menos 85%, e incluso más preferiblemente al menos 90%. En la realización más preferida, la cera tiene un% de transmitancia de la emulsión mejor que 95%.

Una medida de la capacidad de una cera oxidada a emulsionar es su índice de saponificación - cuanto mayor sea el índice, más fácilmente se emulsiona el compuesto. En una realización preferida, la cera emulsionable tiene un índice de saponificación de 1 a 500 mg de KOH/g, más preferiblemente de 20 a 150 mg de KOH/g, y aún más preferiblemente de 40 a 95 mg de KOH/g.

EJEMPLOS

Ejemplo 1:

Aproximadamente 200 g de cera con un índice de acidez de 31,6 mg de KOH g⁻¹ se obtuvieron mediante la oxidación de un material de alimentación de polietileno que tiene un tamaño de partícula uniforme de malla 30 - 120 (595 µm a 125 µm). La cera oxidada se colocó en un autoclave a presión equipado con un agitador, termopar y medios para calentar y controlar la temperatura. A esto se añadieron 175 g de agua desionizada, 55 g de

5 tensioactivo de nonilfenol etoxilado y 105 ml de una disolución de KOH al 5% p/v. Se calentó entonces el autoclave a 150°C durante 30 minutos. En un recipiente de presión separado, se calentaron 34 ml de una disolución de KOH al 5% p/v y 206 g de agua desionizada a 95°C y se inyectaron en un autoclave. La mezcla resultante se volvió a calentar a 150°C y después se enfrió a temperatura ambiente. La emulsión resultante tenía un pH de 9,05 y un Klett de 159.

Ejemplo Comparativo 1:

Se repitió el procedimiento anterior para preparar una emulsión a partir de una muestra de cera que se produjo directamente a partir de un material de alimentación bruto. Esta emulsión tenía un pH de 9,07 y un Klett de 189,5.

Ejemplo 2:

10 Aproximadamente 140 g de cera con un índice de acidez de 31,6 mg de KOH g⁻¹ se obtuvieron mediante la oxidación de un material de alimentación de polietileno que tiene un tamaño de partícula uniforme de malla 30 - 120 (595 µm a 125 µm). La cera oxidada se colocó en un autoclave a presión equipado con un agitador, termopar y medios para calentar y controlar la temperatura. A esto se añadieron 624 g de agua, 52,5 g de tensioactivo de sebo-
15 amina etoxilada, 1,65 g de metabisulfito de sodio y 14 g de ácido acético glacial. El autoclave se calentó a 150°C durante 30 minutos y luego se enfrió a temperatura ambiente. La emulsión resultante tenía un pH de 4,38 y un Klett de 155.

Ejemplo Comparativo 2:

Se repitió el procedimiento anterior para preparar una emulsión a partir de una muestra de cera que se produjo directamente a partir de un material de alimentación bruto. Esta emulsión tenía un pH de 4,38 y un Klett de 302.

20 Los Ejemplos 1 y 2 demuestran la ventaja en términos de claridad de la emulsión (cuanto más sea el índice de Klett mayor será la claridad de la emulsión) que se puede obtener utilizando un material de alimentación que ha sido seleccionado en tamaño antes de la oxidación para formulaciones tanto no iónicas como catiónicas. La claridad de una emulsión es tanto importante como útil para los usuarios de emulsiones de cera. La mayor claridad de la
25 emulsión lograda mediante el uso de un material de alimentación controlado en el tamaño de partícula contribuye a la facilidad de procesamiento, por ejemplo la filtración de la emulsión que procede más rápidamente si la claridad es alta. La emulsión se secará para dar una película transparente, libre de granos con un alto brillo que es importante para muchas aplicaciones.

30 Habiendo descrito unas pocas realizaciones particulares de la invención, diversas alteraciones, modificaciones y mejoras se les ocurrirán fácilmente a los expertos en la técnica. Tales alteraciones, modificaciones y mejoras, tal como resultan obvias mediante esta descripción, pretenden ser parte de esta descripción aunque no se establezcan expresamente en esta memoria, y pretenden estar dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una cera oxidada, que comprende:
 - a. proporcionar un material de alimentación de resina de poliolefina uniforme de elevado peso molecular, que tiene un tamaño medio de partícula de 177 μm (malla 80) a 595 μm (malla 30), y una desviación estándar en el tamaño de partícula no mayor que 125 μm ; en el que dicha resina de poliolefina tiene un índice de fluidez en masa fundida entre 0,1 y 1,0 g/10 min a 190°C con un peso de 21,6 kg, según se determina utilizando el método ASTM D-1238/39 o -79; y
 - b. oxidar dichas partículas de resina de poliolefina de alto peso molecular en un estado sólido para producir una cera que tenga un índice de acidez predeterminado.
- 5
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha desviación estándar en el tamaño de partícula no es mayor que 100 μm .
3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha provisión implica separar dicho material de alimentación de resina de poliolefina uniforme de un material de alimentación bruto que comprende partículas de resina con una desviación estándar en el tamaño de partícula mayor que 300 μm .
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en el que dicha provisión implica moler dicho material de alimentación bruto para producir dicho material de alimentación de resina de poliolefina uniforme.
5. El método de la reivindicación 1, en el que dicha resina de poliolefina tiene una densidad de 0,930 a 0,980 g/cm³.
6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho índice de acidez es de 10 a 20, según se determina mediante titulación en xileno hirviendo con KOH metanólico o butanólico contra fenolftaleína, habiéndose disuelto 1 g de cera oxidada en 100 a 200 g de xileno y siendo el KOH 1/10 normal.
- 20
7. Un método para preparar una emulsión acuosa, que comprende:
 - a. proporcionar un material de alimentación de resina de poliolefina de elevado peso molecular que tenga un tamaño medio de partícula de 177 μm (malla 80) a 595 μm (malla 30), y una desviación estándar en el tamaño de partícula menor que 125 μm ; en el que dicha resina de poliolefina tiene un índice de fluidez en masa fundida entre 0,1 y 1,0 g/10 min a 190°C con un peso de 21,6 kg, según se determina utilizando el método ASTM D-1238/89 o -79;
 - b. oxidar dichas partículas de resina de poliolefina de alto peso molecular en su estado sólido para producir una cera que tenga un índice de acidez predeterminado; y
 - c. combinar dicha cera con un medio acuoso para formar una emulsión.
- 25
- 30 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la emulsión tiene un índice de Klett menor que 175 y un pH de 4 a 10.