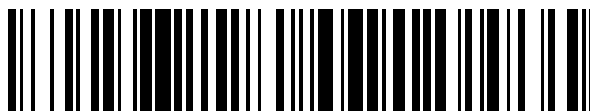


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 811**

51 Int. Cl.:

C09D 11/12 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 4/6592 (2006.01)
G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/09 (2006.01)
C09D 7/40 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2016** **PCT/EP2016/059265**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016** **WO16174019**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2016** **E 16719837 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020** **EP 3289027**

54 Título: **Homopolímeros de polietileno de cadena corta con capacidad de molienda mejorada**

30 Prioridad:

29.04.2015 DE 102015005413

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

LANG, ANDREAS;
HERRMANN, HANS-FRIEDRICH;
HOHNER, GERD;
BACH, SEBASTIJAN y
FELL, RAINER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 774 811 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

Homopolímeros de polietileno de cadena corta con capacidad de molienda mejorada

La presente invención hace referencia a homopolímeros de cadena corta con capacidad de molienda excelente así como a su uso.

5 Las poliolefinas de cadena corta, que pueden denominarse también ceras, tienen importancia para una pluralidad de campos de aplicación. Encuentran un interés creciente las aplicaciones para las que se usan las ceras en forma micronizada, por ejemplo como aditivo en tintas de impresión y lacas, como agente de nucleación en poliestireno expandido y como agente dispersante para por ejemplo pigmentos. En tintas de impresión, los micronizados de cera elevan la resistencia a la abrasión, resistencia al cizallamiento y al rayado de productos de impresión. En lacas sirven los micronizados de cera - además de para la mejora de las propiedades mecánicas de la superficie de laca - para la obtención de efectos de mateado (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 5ª ed., vol. A28, página 103 y siguientes). La micronización se realiza mediante molienda en molinos adecuados, dado el caso con clasificación posterior. Los tamaños de partícula promedio necesarios se encuentran por regla general por debajo de 15 µm. Dado que la tecnología de molienda necesaria requiere una infraestructura especial y un alto gasto técnico y financiero condicionado por esto, el rendimiento de paso del material que va a micronizarse representa un factor económicamente considerable. Como decisivo para el rendimiento de paso durante la micronización de ceras de poliolefina se aplican los parámetros de materia correlacionados entre sí dureza, fragilidad, cristalinidad, densidad y viscosidad en masa fundida. Estos parámetros se han determinado a nivel molecular mediante el grado de ramificación, isotaxia, saturación, longitud de cadena y distribución de longitud de cadena. La experiencia hasta ahora muestra que las ceras de polietileno cuanto más adecuadas sean para una micronización mediante molienda, más duras y frágiles son. La viscosidad en masa fundida desempeña en este caso un papel en el sentido de que en el intervalo de viscosidades bajas - por debajo de aproximadamente 50 mPa.s a 140 °C - disminuyen los valores de dureza. Por tanto se ha recomendado hasta ahora usar para fines de molienda más bien ceras de viscosidad más alta.

25 Para las aplicaciones mencionadas anteriormente se usan entre otras cosas ceras de polietileno micronizadas de procedimientos de preparación de distinto tipo. Son habituales por ejemplo ceras procedentes de polimerización por radicales con altas presiones y temperaturas. La amplia distribución de las longitudes de cadena, es decir de la polidispersidad, y la estructura no lineal, ramificada del polietileno obtenido conducen a una dureza reducida del producto. Además pueden usarse ceras de polietileno degradado térmicamente, sin embargo conduce el proceso de degradación de polietileno lineal a cera de polietileno parcialmente ramificada e insaturada, que igualmente presenta dureza reducida. Mediante la polimerización con catalizadores de Ziegler-Natta, es decir con un compuesto de titanio como especie catalíticamente activa, en solución pueden prepararse ceras de polietileno lineales, saturadas con alta dureza (véanse los documentos US 3.951.935, US 4.039.560). Sin embargo pueden conseguirse polietilenos de cadena corta, es decir polietilenos a modo de cera solo con considerables pérdidas en el rendimiento. La polimerización por medio de sistemas de catalizador de metaloceno permite, por el contrario, el acceso a polietilenos a modo de cera con alta dureza y al mismo tiempo altos rendimientos en la preparación.

Se sabe además que pueden modificarse de manera polar ceras de poliolefina mediante introducción de grupos que contienen oxígeno, por ejemplo funciones ácido o anhídrido. La modificación sirve para la adaptación de requerimientos técnicos de aplicación especiales. Por ejemplo puede mejorarse la afinidad de las ceras con respecto a medios polares mediante una medida de este tipo, así por ejemplo la dispersabilidad en agua. La modificación se realiza, partiendo de las ceras no polares, por ejemplo mediante oxidación con aire o mediante reacción con monómeros que contienen oxígeno, por ejemplo ácidos carboxílicos insaturados tal como ácido acrílico o metacrílico o ácido maleico o derivados de ácidos de este tipo tal como ésteres o anhídridos. El estado de la técnica correspondiente se encuentra por ejemplo en el documento EP 0890583A1 o bien WO1998023652.

45 En la solicitud europea EP 0890619 se describen ceras de polietileno preparadas con catalizadores de metaloceno y su uso en tintas de impresión y lacas. Las ceras se usan entre otras cosas en forma molida. Con respecto a su viscosidad en masa fundida se reivindica el intervalo muy amplio entre 5 y 100.000 mPa.s, medido a 140 °C. El único ejemplo de acuerdo con la invención mencionado de una cera de homopolímero de PE presenta una viscosidad en masa fundida a 140 °C de 350 mPa.s.

50 Se conocen ceras de PE micronizadas, preparadas usando catalizadores de metaloceno además por el documento EP1261669. Éstas se usan como coadyuvantes de dispersión para pigmentos orgánicos. Su viscosidad en masa fundida se encuentra de acuerdo con la reivindicación entre 10 y 10000 mPa.s a 140 °C; No se dan indicaciones sobre la viscosidad en masa fundida de las ceras usadas a modo de ejemplo.

55 En el documento EP1272575 se describe la aplicación de ceras de polietileno micronizadas en mezcla con otros componentes como aditivo para tintas de impresión. Con respecto a las viscosidades en masa fundida de las ceras se menciona un intervalo entre 10 y 10000 mPa.s a 140 °C, el ejemplo de acuerdo con la invención pertinente se encuentra en 350 mPa.s.

En el estado de la técnica mencionado anteriormente no se realizan indicaciones más detalladas con respecto al

proceso de molienda, en particular no se ocupa de aspectos que hacen referencia a su rentabilidad o eficacia, por ejemplo en forma de indicaciones con respecto al rendimiento de paso conseguido o similares.

El objetivo de la presente invención es facilitar ceras de polietileno con capacidad de molienda mejorada, que puedan usarse al mismo tiempo en aplicaciones existentes sin pérdidas de calidad.

- 5 Se encontró de manera sorprendente que pueden obtenerse homopolímeros de polietileno a modo de cera de cadena corta con capacidad de molienda mejorada, cuando se preparan éstos con ayuda de sistemas de catalizadores de metaloceno y cumplen determinados requerimientos.

10 El objeto de la invención son, por consiguiente, homopolímeros de polietileno a modo de cera de cadena corta con capacidad de molienda mejorada, que se preparan con ayuda de sistemas de catalizadores de metaloceno y presentan una viscosidad en masa fundida a 140 °C en el intervalo de 5 y < 60 mPa.s, así como una dureza de penetración de punzón medida según DGF M-III 9e de 210 a 500 bar y que están caracterizados además por

- un punto de goteo de 113 a 128 °C,
- un punto de fusión de 100 a 123 °C,
- una densidad de 0,93 a 0,97 g/cm³ a 25 °C, así como
- 15 - un calor de fusión de 210 a 270 J/g
- así como un tamaño de partícula promedio d₅₀ de ≤ 15 µm.

En particular se encuentra la viscosidad en masa fundida a 140 °C en el intervalo de 7 a 50 mPa.s, preferentemente en el intervalo de 8 a 30 mPa.s, de manera especialmente preferente de 9 a 14 mPa.s.

20 La viscosidad en masa fundida se determina en este sentido según la norma DIN 53019 con un viscosímetro de rotación tal como sigue:

La masa fundida de cera que va a someterse a estudio se encuentra en un espacio anular entre dos cilindros coaxiales, de los que uno gira con velocidad de giro constante (rotor), el otro está en reposo (estator). Se determinan la velocidad de giro y el momento de giro, que es necesario para superar la resistencia al rozamiento del líquido en el espacio anular. A partir de las dimensiones geométricas del sistema así como los valores de momento de giro y de velocidad de giro determinados pueden calcularse la tensión de cizallamiento que impera en el líquido y el gradiente de velocidad y con ello la viscosidad.

25 Los homopolímeros de polietileno de acuerdo con la invención presentan un punto de goteo en el intervalo de 113 a 128 °C, preferentemente de 114 a 127 °C, de manera especialmente preferente de 115 a 125 °C, en particular preferentemente de 115 a 122 °C, un punto de fusión en el intervalo de 100 a 123 °C, preferentemente de 110 a 122 °C, de manera especialmente preferente de 112 a 121 °C, una densidad a 25 °C en el intervalo de 0,93 g/cm³ a 0,97 g/cm³, preferentemente de 0,94 g/cm³ a 0,97 g/cm³, de manera especialmente preferente de 0,95 g/cm³ a 0,97 g/cm³, un calor de fusión en el intervalo de 210 J/g a 270 J/g, preferentemente de 220 J/g a 260 J/g, de manera especialmente preferente de 225 J/g a 250 J/g así como una dureza de penetración de punzón de 210 bar a 500 bar, preferentemente de 220 bar a 480 bar, de manera especialmente preferente de 225 bar a 460 bar.

35 Los puntos de goteo se determinan según la norma DIN 51801-2, las densidades según la norma DIN EN ISO 1183-3. Los puntos de fusión y calores de fusión se miden con ayuda del análisis térmico diferencial según la norma DIN EN ISO 11357-1 en el intervalo de temperatura de -50 a 200 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo nitrógeno.

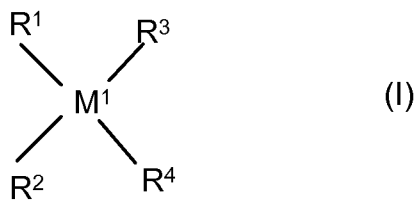
40 La dureza de penetración de punzón se determina según DGF M-III 9e ("Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen" de Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, 2ª edición 2014).

En una forma de realización especial se encuentra la cera de homopolímero de polietileno de acuerdo con la invención como micronizado con un tamaño de partícula promedio, de ≤ 12 µm, en particular de ≤ 10 µm.

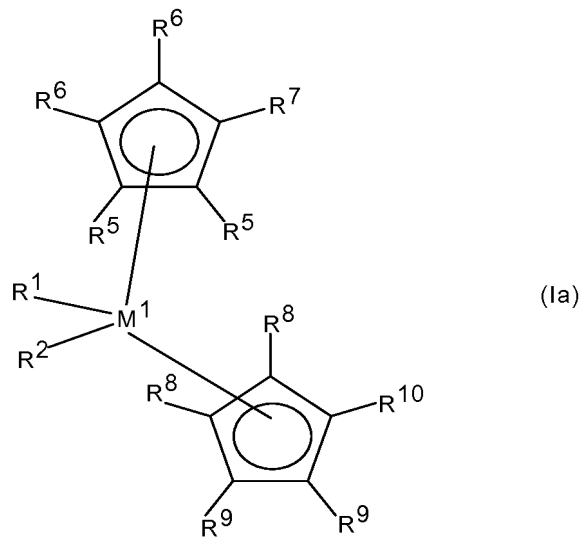
El valor d₅₀ se determina según la norma ISO 13320-1.

45

Para la preparación de las ceras de polietileno de acuerdo con la invención se usan compuestos de metalloceno de fórmula I como catalizador.

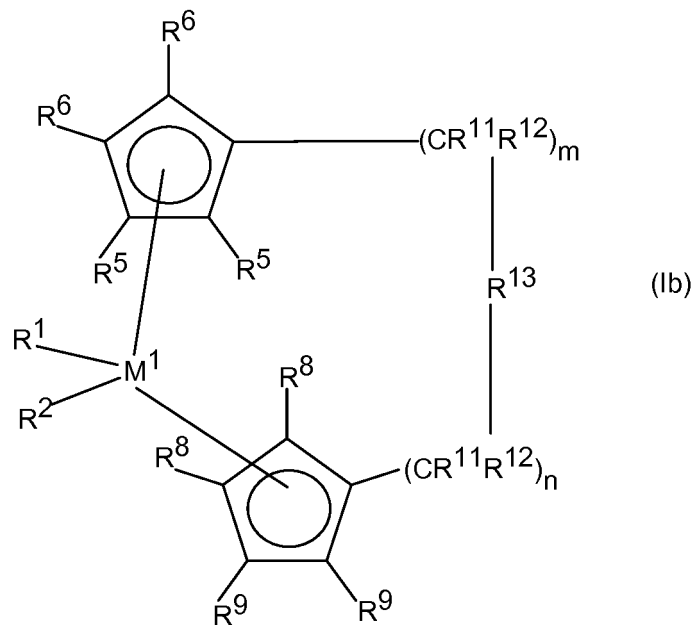


Esta fórmula comprende también compuestos de fórmula Ia,

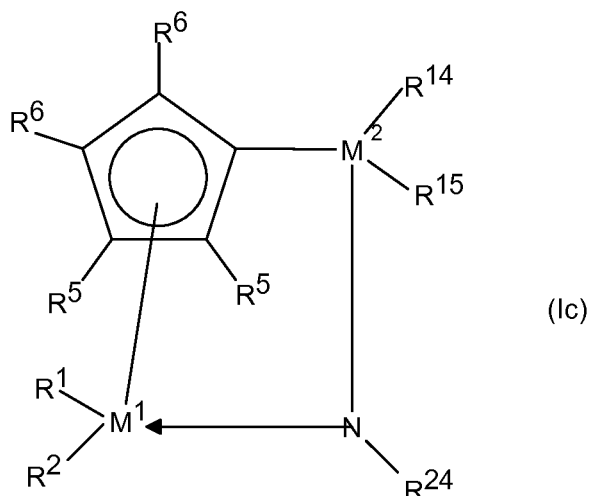


5

de fórmula Ib,



y de fórmula Ic.



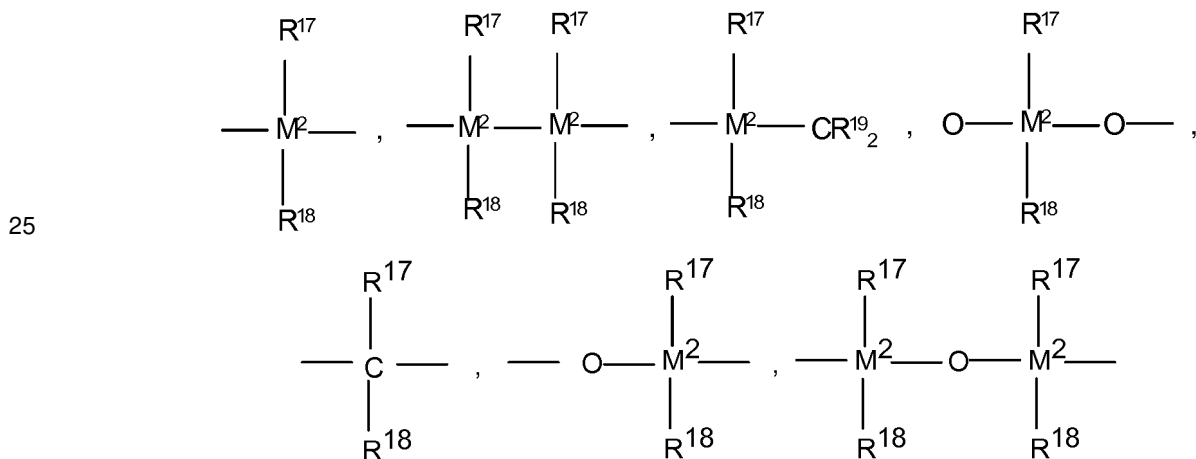
En las fórmulas I, la y Ib es M¹ un metal del grupo IVb, Vb o VIb del sistema periódico, por ejemplo titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, preferentemente titanio, zirconio, hafnio.

- 5 R¹ y R² son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente grupo alquilo C₁-C₃, en particular metilo, un grupo alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente grupo alcoxi C₁-C₃, un grupo arilo C₆-C₁₀, preferentemente grupo arilo C₆-C₈, un grupo ariloxi C₆-C₁₀, preferentemente grupo ariloxi C₆-C₈, un grupo alquenilo C₂-C₁₀, preferentemente grupo alquenilo C₂-C₄, un grupo arilalquilo C₇-C₄₀, preferentemente grupo arilalquilo C₇-C₁₀, un grupo alquilarilo C₇-C₄₀, preferentemente grupo alquilarilo C₇-C₁₂, un grupo arilalquenilo C₈-C₄₀, preferentemente grupo arilalquenilo C₈-C₁₂ o un átomo de halógeno, Preferentemente átomo de cloro.

- 10 R³ y R⁴ son iguales o distintos y significan un resto de hidrocarburo de uno o múltiples núcleos, que con el átomo central M¹ puede formar una estructura de sándwich. Preferentemente son R³ y R⁴ ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo, pudiendo llevar los cuerpos base aún sustituyentes adicionales o pudiendo estar enlazados entre sí. Además puede ser uno de los restos R³ y R⁴ un átomo de nitrógeno sustituido, teniendo R²⁴ el significado de R¹⁷ y siendo preferentemente metilo, *terc*-butilo o ciclohexilo.

- 15 R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, de cloro o de bromo, un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente grupo alquilo C₁-C₄, un grupo arilo C₆-C₁₀, preferentemente grupo arilo C₆-C₈, un grupo alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente grupo alcoxi C₁-C₃, un resto -NR¹⁶₂, -SR¹⁶, -OSiR¹⁶₃, -SiR¹⁶₃ o -PR¹⁶₂, en el que R¹⁶ es un grupo alquilo C₁-C₁₀, preferentemente grupo alquilo C₁-C₃ o grupo arilo C₆-C₁₀, preferentemente grupo arilo C₆-C₈ o en el caso de restos que contienen Si o P también un átomo de halógeno, preferentemente átomo de cloro o en cada caso dos restos adyacentes R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ o R¹⁰ forman un anillo con los átomos de C que unen éstos. Los ligandos especialmente preferentes son los compuestos sustituidos de los cuerpos base ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, benzoindenilo o fluorenilo.

R¹³ es



=BR¹⁷, =AlR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ o =P(O)R¹⁷, en el que R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ son iguales o distintos y significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de flúor, de cloro o

de bromo, un grupo alquilo C₁-C₃₀, preferentemente grupo alquilo C₁-C₄, en particular grupo metilo, un grupo fluoroalquilo C₁-C₁₀, preferentemente grupo CF₃, un grupo fluoroarilo C₆-C₁₀, preferentemente grupo pentafluorofenilo, un grupo arilo C₆-C₁₀, preferentemente grupo arilo C₆-C₈, un grupo alcoxi C₁-C₁₀, preferentemente grupo alcoxi C₁-C₄, en particular grupo metoxi, un grupo alquenilo C₂-C₁₀, preferentemente grupo alquenilo C₂-C₄, un grupo aralquilo C₇-C₄₀, preferentemente grupo aralquilo C₇-C₁₀, un grupo arilalquenilo C₈-C₄₀, preferentemente grupo arilalquenilo C₈-C₁₂ o un grupo alquilarilo C₇-C₄₀, preferentemente grupo alquilarilo C₇-C₁₂, o R¹⁷ y R¹⁸ o R¹⁷ y R¹⁹ forman un anillo en cada caso junto con los átomos que unen éstos.

M² es silicio, germanio o estaño, preferentemente silicio y germanio. R¹³ es preferentemente =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ o =P(O)R¹⁷.

10 R¹¹ y R¹² son iguales o distintos y tienen el significado mencionado para R¹⁷. m y n son iguales o distintos y significan cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1, siendo m más n cero, 1 o 2, preferentemente cero o 1.

R¹⁴ y R¹⁵ tienen el significado de R¹⁷ y R¹⁸.

Ejemplos concretos de metallocenos adecuados son:

- dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)zirconio,
- 15 dicloruro de bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(1-metilindenil)zirconio,
- dicloruro de bis(1-n-butil-3-metil-ciclopentadienil)zirconio,
- 20 dicloruro de bis(2-metil-4,6-di-i.propil-indenil)zirconio,
- dicloruro de bis(2-metilindenil)zirconio,
- dicloruro de bis(4-metilindenil)zirconio,
- dicloruro de bis(5-metilindenil)zirconio,
- dicloruro de bis(alquilciclopentadienil)zirconio,
- 25 dicloruro de bis(alquilindenil)zirconio,
- dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(indenil)zirconio,
- dicloruro de bis(metilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)zirconio,
- 30 dicloruro de bis(octadecilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de bis(trimetilsililciclopentadienil)zirconio,
- bisciclopentadienilzirconiodibencilo,
- bisciclopentadienilzirconiodimetilo,
- 35 dicloruro de bistetrahidroindenilzirconio,
- dicloruro de dimetilsilil-9-fluorenilciclopentadienilzirconio,
- dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,3,5-trimetilciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2,4-dimetil-ciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4,5-benzoidenil)zirconio,
- 40 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-etilindenil)zirconio,

- dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-i-propilindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-(2-metiltetrahidroindenil)zirconio,
 5 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-indenilzirconio,
 dimetilsilil-bis-1-indenilzirconiodimetilo,
 dicloruro de dimetilsilil-bis-1-tetrahidroindenilzirconio,
 dicloruro de difenilmetilen-9-fluorenilciclopentadienilzirconio,
 dicloruro de difenilsilil-bis-1-indenilzirconio,
 10 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4,5-benzoindenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-4-fenilindenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(2-metil-tetrahidroindenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-(4,7-dimetil-indenil)zirconio,
 dicloruro de etilen-bis-1-indenilzirconio,
 15 dicloruro de etilen-bis-1-tetrahidroindenilzirconio,
 dicloruro de indenil-ciclopentadienil-zirconio
 dicloruro de isopropiliden(1-indenil)(ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de isopropiliden(9-fluorenil)(ciclopentadienil)zirconio,
 dicloruro de fenilmetilsilil-bis-1-(2-metil-indenil)zirconio,
 20 así como en cada caso los derivados de alquilo o de arilo de estos dicloruros de metaloceno.

Para la activación de los sistemas de catalizador de un centro se usan cocatalizadores adecuados. Los cocatalizadores adecuados para metalocenos de fórmula (I) son compuestos orgánicos de aluminio, en particular alumoxanos o también sistemas libres de aluminio tal como $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{21}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_3CBR^{21}_4$ o BR^{21}_3 . En estas fórmulas significa x un número de 1 a 4, los restos R^{20} son iguales o distintos, preferentemente iguales, y significan alquilo C_1 - C_{10} o arilo C_6 - C_{18} o dos restos R^{20} forman un anillo junto con el átomo que une éstos, y los restos R^{21} son iguales o distintos, preferentemente iguales, y representan arilo C_6 - C_{18} , que puede estar sustituido con alquilo, haloalquilo o flúor. En particular, R^{20} representa etilo, propilo, butilo o fenilo y R^{21} representa fenilo, pentafluorofenilo, 3,5-bis-trifluorometilfenilo, mesitilo, xililo o toliilo.

Dependiendo del procedimiento pueden usarse también catalizadores de metaloceno soportados.

30 La polimerización se realiza en solución, en suspensión o en la fase gaseosa de manera discontinua o de manera continua, en una o múltiples etapas. La temperatura de la polimerización se encuentra entre 0 y 200 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 150 °C.

Los posibles procedimientos para la preparación de las ceras de poliolefina de acuerdo con la invención se han descrito en los documentos EP-A-0 321 851 y EP-A-571 882. Sin embargo, en principio son adecuados también todos los otros procedimientos que permiten el uso de sistemas de catalizador de metaloceno u otros sistemas de catalizador de un centro con los átomos centrales titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno o wolframio.

35 La presión total en el sistema de polimerización asciende a de 0,5 a 120 bar. Se prefiere la polimerización en el intervalo de presión de 5 a 64 bar especialmente interesante desde el punto de vista técnico.

40 Como agentes reguladores para el ajuste de la masa molar o bien de la viscosidad en masa fundida se añade hidrógeno de manera conocida. La viscosidad en masa fundida se reduce con presión parcial de hidrógeno creciente; ésta se encuentra en el intervalo de 0,05 a 50 bar, preferentemente de 0,1 a 25 bar, en particular de 0,2 a 10 bar. Además puede modificarse la viscosidad en masa fundida también mediante adaptación de la temperatura de polimerización. Por regla general se obtienen viscosidades en masa fundida más bajas con aumento de la temperatura.

45 Los polímeros ampliamente distribuidos son accesibles mediante un proceso de múltiples etapas o mediante uso de mezclas de varios catalizadores.

La concentración del componente de metal de transición, con respecto al metal de transición, se encuentra entre 10^{-3} y 10^{-7} , preferentemente de 10^{-4} a 10^{-6} mol de metal de transición por dm^3 de disolvente o bien por dm^3 de volumen de reactor. El cocatalizador será correspondiente a la actividad para la activación en una relación preferentemente de hasta 1:500 con respecto al metal de transición. En principio son posibles, sin embargo, también concentraciones más altas.

Como agentes de suspensión o disolventes sirven hidrocarburos alifático, no ramificados o ramificados, de cadena abierta o cíclicos con al menos 3 átomos de C, tal como por ejemplo propano, i-butano, n-butano, hexano, ciclohexano, heptano, octano o combustibles diesel o hidrocarburos aromáticos tal como por ejemplo tolueno o hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición, tal como por ejemplo cloruro de metileno así como sus mezclas.

Para la polimerización puede añadirse antes de la adición del catalizador adicionalmente otro compuesto de alquilaluminio tal como por ejemplo trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio o isoprenilaluminio para la inertización del sistema de polimerización en una concentración de 1 a 0,001 mmol Al por kg de contenido del reactor. Además pueden usarse estos compuestos también adicionalmente para la regulación de la masa molar.

La micronización de las ceras de polietileno de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida mediante molienda y posterior clasificación del material a moler. Para el proceso de molienda pueden usarse todas las construcciones de molino adecuadas. Se tienen en cuenta por ejemplo molinos por impacto o molinos de chorro.

Las ceras pueden molerse conjuntamente también en mezcla con otros componentes. Como otros componentes se tienen en cuenta entre otros PTFE, ceras de amida, ceras montana, ceras de plantas naturales tal como por ejemplo cera carnauba o derivados de ceras montana o ceras de plantas naturales, ésteres de sorbitol, ceras de hidrocarburo sintéticas tal como parafina de Fischer-Tropsch o ceras de poliolefina preparadas no por medio de catalizadores de metaloceno, parafina micro- y macrocristalina, ceras de poliolefina polares, poliamidas y poliolefinas. Para la determinación más exacta de estos componentes de adición se remite en este caso de manera expresa al documento EP 1272575. Además, para la molienda conjunta con las ceras de polietileno de acuerdo con la invención son adecuados también polímeros glicosídicos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento WO 2013/026530, por ejemplo almidón no modificado o modificado. Siempre que deban prepararse las mezclas en forma de polvo, la alta cristalinidad de las ceras de polietileno de acuerdo con la invención permite una fácil capacidad de molienda de la mezcla y evita una adhesión de los polvos, tal como puede observarse esto por regla general en el caso del uso de otras ceras de bajo punto de fusión.

Los homopolímeros de polietileno de acuerdo con la invención pueden usarse ventajosamente en diversos campos de uso. Éstos permiten, como componentes en tóners, mediante su baja viscosidad, una buena capacidad de mezclado en la preparación de tóners y pueden aplicarse por tanto de manera especial para el uso en tóners negros y de color en fotocopiadoras e impresoras láser. De igual manera pueden usarse estas ceras ventajosamente en tintas de impresión, en lacas, como agentes de nucleación para poliestireno que puede expandirse y como componente en adhesivos termoplásticos.

En todas las aplicaciones en las que se procesan las ceras a temperatura elevada en el estado fundido, se evita una decoloración o reticulación de la masa fundida, mediante lo cual no se realiza ninguna modificación causada térmicamente de la masa fundida de cera para el usuario también a altas temperaturas y tiempos de permanencia largos en máquinas de procesamiento. Por este motivo es muy ventajoso en uso de los homopolímeros de polietileno de acuerdo con la invención como coadyuvantes en el procesamiento de plásticos, por ejemplo como lubricantes. En particular es ventajoso el uso en la preparación de mezclas básicas, por ejemplo de mezclas básicas de pigmento o de colorante para la coloración de polímeros. La baja viscosidad de las masas fundidas de cera de polietileno de acuerdo con la invención permite una humectación mejorada y dispersión de los portadores de color y eleva debido a ello el rendimiento de color y la intensidad.

Ejemplos

Preparación de ceras de polietileno

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención):

Para la preparación del catalizador se disolvieron 6 mg de dicloruro de bis(indenil)zirconio en 20 cm^3 de solución toluénica de metilaluminoxano que corresponde a 27 mmol de Al) y se hicieron reaccionar con el metilaluminoxano dejando reposar durante 15 minutos. De manera paralela a esto se llenó un recipiente seco lavado con nitrógeno de 16 dm^3 con 4 kg de propano y se calentó hasta 70 °C. A esta temperatura se añadieron 0,15 bar de hidrógeno y 30 cm^3 de solución toluénica de metilaluminoxano a través de una esclusa de presión y se agitó la mezcla de reacción con 100 rpm. La presión se complementó con etileno hasta obtener una presión total de 31 bar y se inició la polimerización con 250 rpm mediante adición del catalizador a través de la esclusa de presión. La temperatura de polimerización se reguló mediante enfriamiento hasta 70 °C y la presión total se mantuvo constante mediante dosificación posterior de etileno. Tras un tiempo de polimerización de 1 h se detuvo la reacción mediante adición de isopropanol y se destensó el reactor y se abrió. Las propiedades físicas de la cera de polietileno obtenida están indicadas en la tabla 1.

Ejemplos 3, 4 y 9 (no de acuerdo con la invención) y ejemplos 5-8 (de acuerdo con la invención):

La preparación se realizó de manera análoga tal como se indica para el ejemplo 2. El ajuste de la viscosidad en masa fundida se realizó mediante aumento gradual de la concentración de hidrógeno.

- 5 Los polietilenos de acuerdo con la invención de los ejemplos 5 - 8 se molieron en un molino de contrachorro de lecho fluidizado AFG 100, empresa Hosokawa Alpine. La velocidad de giro del clasificador ascendía a 8000 revoluciones por minuto (rpm) y la presión de molienda ascendía a 6,0 bar. Como índice de medición para la capacidad de molienda sirvió el rendimiento de paso, medido en gramo/h. La determinación del tamaño de partícula se determinó con ayuda de un Mastersizer 2000, empresa Malvern; intervalo de medición de 0,02 - 2000 μm por medio de difracción láser. Las muestras se prepararon con una unidad de dispersión en húmedo Hydro 2000 S, empresa Malvern.
- 10 Para la comparación se molieron los polietilenos no de acuerdo con la invención de los ejemplos 2 - 4 y 9 en condiciones análogas.
- 15 Como otras comparaciones no de acuerdo con la invención se molieron los polietilenos a modo de cera GW 115.92.HV o bien GW 105.95.LV de la empresa GreenMantra, preparados mediante degradación térmica de LLDPE o bien HDPE, además un HDPE preparado mediante polimerización de Ziegler-Natta del tipo LICOWAX® PE 130 de la empresa Clariant y las dos parafinas de Fischer-Tropsch SASOLWAX® C80 y SASOLWAX® H1 de la empresa Sasol y se sometieron a prueba para determinar el rendimiento de paso.

Los datos físicos de las ceras se han expuesto en la tabla 1. Los resultados de la micronización se han contrastado en la tabla 2. Éstos muestran que con los polietilenos de los ejemplos 5 - 8 pudieron obtenerse micronizados con al menos tamaño de partícula d_{50} comparativamente fino, sin embargo cantidad de paso claramente más alta.

Tabla 1: Propiedades físicas de las ceras usadas a modo de ejemplo:

Ejemplo	Denominación	Viscosidad a 140 °C mPas	Punto de goteo °C	Punto de fusión °C	Calor de fusión J/g	Dureza de penetración de punzón bar	Densidad g/cm ³
1 comp.	Licowax® PE 130	350	129	127	229	611	0,97
2 comp.	Cera de PE de metaloceno	350	130	127	264	550	0,97
3 comp.	Cera de PE de metaloceno	100	128	125	254	481	0,97
4 comp.	Cera de PE de metaloceno	60	128	123	268	470	0,97
5 de acuerdo con la invención.	Cera de PE de metaloceno	30	125	121	250	456	0,97
6 de acuerdo con la invención.	Cera de PE de metaloceno	14	122	116	248	409	0,96
7 de acuerdo con la invención.	Cera de PE de metaloceno	9	116	112	237	366	0,95
8 de acuerdo con la invención.	Cera de PE de metaloceno	8	115	111	225	346	0,95
9 comp.	Cera de PE de metaloceno	4	113	98	223	221	0,93
10 comp.	Sasolwax® C80	4	88	82	222	268	0,92
11 comp.	Sasolwax® H 1	9	111	108	233	478	0,94
12 comp.	GW 115.92.HV	482	115	111	150		0,92
13 comp.	GW105.95.LV	38	106	108	132		0,95

Tabla 2: Resultados de molienda

Cera correspondiente a tabla 1:	Caudal g/h	d ₅₀ µm	Observación
Ejemplo 1	1000	8,3	molienda sin problemas
Ejemplo 2	1100	8,7	molienda sin problemas
Ejemplo 3	1200	9,1	molienda sin problemas
Ejemplo 4	1280	9,1	molienda sin problemas
Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)	1511	8,3	molienda sin problemas
Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)	1900	8,3	molienda sin problemas
Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)	1920	8,5	molienda sin problemas
Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)	1580	8,7	molienda sin problemas
Ejemplo 9	950	9,3	apelmazamiento en el espacio de molienda
Ejemplo 10	950	8,9	molienda sin problemas
Ejemplo 11	1240	8,5	molienda sin problemas
Ejemplo 12	190	14,4	fuerte apelmazamiento en el espacio de molienda
Ejemplo 13	110	14,7	fuerte apelmazamiento en el espacio de molienda

Ejemplos 14 - 16 (uso en formulaciones de tinta de impresión):

La cera micronizada de acuerdo con la invención del ejemplo 7 se dispersó en el sistema de tinta de impresión respectivo y se sometió a prueba de manera técnica de aplicación en distintas técnicas de impresión:

Ejemplo 14: Flexografía

El micronizado se dispersó con una proporción del 0,5 % y el 0,8 % con agitación intensiva con un disolvente en una tinta de impresión flexográfica acuosa y se sometió a prueba según el estándar. Como ejemplo de comparación se usaron dos micronizados típicos para la aplicación, el producto Spray 30 de la empresa Sasol (parafina de Fischer-Tropsch, d₅₀ = 6 µm) y Ceridust® 3610 de la empresa Clariant (cera de polietileno micronizada, d₅₀ = 5,5 µm).

Para la preparación de la tinta se prepararon mezclas de Flexonilblau A B2G (Clariant) y agua destilada (5:1; mezcla A) así como de Viacryl SC 175 W, 40 WAIP (Cytec Ind.) y agua destilada (1:1; mezcla B). A continuación se introdujeron mediante agitación 70 partes de la mezcla B lentamente en 30 partes de la mezcla A y la mezcla obtenida se homogeneizó con una velocidad de agitación de 1200 rpm durante 30 min. En la tinta se incorporaron el 0,5 o bien el 0,8 % en peso de micronizado. La tinta de impresión flexográfica se aplicó con un aparato de extensión de película (Control Coater) usando una rasqueta de alambre sobre papel flexográfico absorbente (LWC 60 g/m²; 6 µm de espesor de película húmeda).

Tras un tiempo de secado de 24 h se midieron la protección contra el roce, el brillo y rozamiento de deslizamiento.

Para la determinación de la estabilidad frente al roce se rozó la prueba de imprenta en primer lugar (aparato de prueba de roce Quartant, carga de roce de 48 g/qcm, velocidad de roce de 15 cm/s). Se midió la intensidad del color transferido a la hoja de prueba (diferencia de color ΔE según la norma DIN 6174, medición con Hunterlab D 25-2, Hunter).

El coeficiente de rozamiento de deslizamiento se determinó con un Friction Peel Tester 225-1 (Thwing-Albert Instruments).

La determinación del grado de brillo se realizó con un aparato de medición de brillo micro-TRI-gloss-p (BYK-Gardner GmbH). Los resultados representados en la siguiente tabla 3 muestran que la cera de acuerdo con la invención no es inferior de ninguna manera con respecto a la diferencia de color, y con ello la resistencia a la abrasión, así como el brillo y el rozamiento de deslizamiento a los ejemplos de comparación.

Tabla 3: Impresión flexográfica acuosa sobre papel Algro Finess de 80 g/m²

Muestra	Brillo		Rozamiento de deslizamiento	ΔE
	20°	60°		
sin cera	5	38	0,44	4,01
0,5 % de Spray 30	5	37	0,16	2,32
0,8 % de Spray 30	5	34	0,15	1,96
0,5 % de Ceridust 3610	5	36	0,19	2,83
0,8 % de Ceridust 3610	5	34	0,18	2,80
0,5 % de polietileno micronizado del ejemplo 7	5	37	0,17	2,78
0,8 % de polietileno micronizado del ejemplo 7	5	35	0,17	2,77

Ejemplo 15: Tinta de impresión por huecograbado

5 El micronizado se dispersó en tinta de impresión por huecograbado con una proporción del 1 % con agitación intensiva con un dispositivo agitador y se sometió a prueba según el estándar. Como ejemplo de comparación se usaron dos micronizados típicos para la aplicación, el producto Spray 30 de la empresa Sasol ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$), y Ceridust 3610 de la empresa Clariant ($d_{50} = 5,5 \mu\text{m}$).

10 Se usó una tinta de impresión por huecograbado para ilustración del tipo RR Grav Rot a base de tolueno (Siegwerk Druckfarben AG); para las impresiones de muestra sobre papel para impresión por huecograbado (Algro Finess 80 g/m²) de usó una máquina de impresión por huecograbado LTG 20, Einlehner Prüfmaschinenbau.

Se midieron la estabilidad frente al roce, coeficiente de rozamiento de deslizamiento y el brillo. Los resultados representados en la siguiente tabla 4 muestran que la cera de acuerdo con la invención no es inferior de ninguna manera con respecto a la diferencia de color y con ello la resistencia a la abrasión así como el brillo y el rozamiento de deslizamiento a los ejemplos de comparación.

15 Tabla 4: Impresión por huecograbado

Muestra	Brillo		Rozamiento de deslizamiento	ΔE
	20°	60°		
Tinta de impresión por huecograbado - sin cera medio tono	13	62	0,61	14,8
Tinta de impresión por huecograbado - sin cera tono completo	26	80	0,59	13,3
Tinta de impresión por huecograbado - Ceridust 3610 medio tono	10	51	0,19	3,4
Tinta de impresión por huecograbado - Ceridust 3610 tono completo	18	63	0,19	3,3
Tinta de impresión por huecograbado - Tinta de impresión por huecograbado 7 medio tono	9	51	0,18	3,4
Tinta de impresión por huecograbado - Tinta de impresión por huecograbado 7 tono completo	18	64	0,16	3,5
Tinta de impresión por huecograbado - Spray 30 medio tono	9	49	0,16	3,2
Tinta de impresión por huecograbado - Spray 30 tono completo	17	60	0,16	3,5

Ejemplo 16: Tinta de impresión offset

20 El micronizado se dispersó en tinta de impresión offset (Novaboard cyan 4 C 86, K+E Druckfarben) con una proporción del 1,5 % y el 3 % con agitación intensiva con un aparato agitador y se sometió a prueba según el estándar. Como ejemplo de comparación se usaron dos micronizados típicos para la aplicación, el producto Spray 30 de la empresa Sasol ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$), y Ceridust 3610 de la empresa Clariant ($d_{50} = 5,5 \mu\text{m}$).

25 Se preparó una impresión de muestra (Prüfbau-Mehrzweck-Probedruckmaschine System Dr. Dürner) sobre papel del tipo Phoenomatt 115 g/m² (Scheufelen GmbH+Co KG) y se sometió a prueba el comportamiento de roce en un aparato de prueba de roce (Scheuerprüfer Prüfbau Quartant) con una carga de roce de 48 g/cm² y una velocidad de roce de 15 cm/sec. Se evaluó la intensidad del color transferido a la hoja de prueba (diferencia de color según la norma DIN 6174, medición con Hunterlab D 25-2, Hunter). Los resultados representados en la siguiente tabla 5 muestran que la cera de acuerdo con la invención no es inferior de ninguna manera con respecto a la diferencia de color y con ello la resistencia a la abrasión, así como el brillo y el rozamiento de deslizamiento a los ejemplos de comparación.

Tabla 5: Impresión offset sobre papel

Muestra	Brillo		Rozamiento de deslizamiento	ΔE
	20°	60°		
sin cera	8	46	0,61	10,08
1,5 % de Spray 30	8	48	0,44	5,24
3,0 % de Spray 30	7	45	0,35	2,26
1,5 % de Ceridust 3610	9	52	0,49	4,07
3,0 % de Ceridust 3610	9	49	0,37	2,80
1,5 % de polietileno micronizado del ejemplo 7	10	53	0,40	3,73
3,0 % de polietileno micronizado del ejemplo 7	9	50	0,31	2,64

REIVINDICACIONES

1. Homopolímero de polietileno con capacidad de molienda mejorada, preparado con un sistema de catalizador de metalloceno y caracterizado por
 - una viscosidad en masa fundida medida según la norma DIN 53019 en el intervalo de 5 a < 60 mPa.s a 140 °C,
- 5
 - una dureza de penetración de punzón medida según DGF M-III 9e de 210 a 500 bar,
 - un punto de goteo de 113 a 128 °C,
 - un punto de fusión de 100 a 123 °C,
 - una densidad de 0,93 a 0,97 g/cm³ a 25 °C,
 - un calor de fusión de 210 a 270 J/g
- 10
 - así como un tamaño de partícula promedio d₅₀ de ≤ 15 µm.
2. Uso de homopolímeros de polietileno según la reivindicación 1 como componente aditivo para tintas de impresión.
3. Uso de homopolímeros de polietileno según la reivindicación 1 como componente aditivo para lacas.
4. Uso de homopolímeros de polietileno según la reivindicación 1 como componente de masas adhesivas termoplásticas.
- 15
 - 5. Uso de homopolímeros de polietileno según la reivindicación 1 como componente de tóner fotográfico.
 - 6. Uso de homopolímeros de polietileno según la reivindicación 1 como componente de mezclas básicas de pigmento.