



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 238 443**

⑤① Int. Cl.⁷: **C08L 23/16**

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01937753 .0**

⑧⑥ Fecha de presentación: **25.05.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1297067**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2003**

⑤④ Título: **Mezclas de polipropileno enriquecidas en polietileno y sus usos.**

③⑩ Prioridad: **26.05.2000 US 207511 P**
31.05.2000 US 208507 P
06.11.2000 US 246303 P
22.12.2000 US 257514 P

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2005

⑦③ Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street, 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

⑦② Inventor/es: **Tau, Li-Min;**
Van Volkenburgh, William, R.;
Hoenig, Wendy, D. y
Chum, Pak-Wing, S.

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

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

Mezclas de polipropileno enriquecidas en polietileno y sus usos.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una mezcla de polímeros y a artículos fabricados a partir de aquélla, incluidas estructuras laminares fabricadas a partir de aquélla. Más particularmente, esta invención se refiere a mezclas de una porción mayoritaria de polietileno y una porción minoritaria de polipropileno acoplado.

10 **Antecedentes**

La industria demanda constantemente películas de plásticos con propiedades mejoradas. Por ejemplo, para ahorrar costes y disminuir la cantidad de material que debe ser reciclado o arrojado a un vertedero, se desean películas de espesor reducido (esto es, más finas). Disminuir con éxito el espesor requiere usar una resina con un módulo relativamente alto para acomodar la reducción de espesor sin una pérdida significativa de productividad en operaciones de transformación y de aceptación por los consumidores. En la presente memoria, "módulo" se refiere a la rigidez de la película y se indica por el módulo secante al 2% medido de acuerdo con ASTM D-882. Igualmente, los fabricantes de películas desean resinas que se puedan procesar a velocidades de producción altas. Dichas resinas requieren una alta resistencia en estado fundido para proporcionar estabilidad de la banda o burbuja antes de su enfriamiento rápido. Además, muchas aplicaciones requieren que la película tenga buena tenacidad (esto es valores altos de la resistencia al desgarro Elmendorf, al impacto por el método de caída del dardo y/o a la perforación). Además, para aplicaciones de películas contráctiles, la película debe tener un grado alto de contracción (40-80%) en la dirección longitudinal y contracción positiva (10-30%) en la dirección transversal.

Típicamente se fabrican películas sopladas a partir de polímeros de etileno [conocidos también como polietilenos (PE)]. Clases diferentes de polímeros de etileno proporcionan propiedades diferentes de las películas. Generalmente, seleccionar propiedades funcionales óptimas es cuestión de balancear una propiedad frente a otra; por ejemplo, al incrementar el módulo se disminuye la tenacidad. Por ejemplo, los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) proporcionan buena tenacidad y otras propiedades deseables pero estas propiedades disminuyen cuando se incrementa el módulo del LLDPE (el módulo es proporcional a la densidad del polietileno). Como tal, un módulo relativamente bajo del LLDPE limita las posibilidades de disminuir el espesor de la película. Además, los LLDPE pueden ser difíciles de procesar a velocidades altas, especialmente cuando se procesan en estado puro, debido a su insuficiente resistencia en estado fundido. También, las películas sopladas convencionales de LLDPE tienen generalmente contracción baja en la dirección transversal. Aunque la adición de polietileno de baja densidad (LDPE) al LLDPE proporciona mejor aptitud de procesamiento (por incrementar la resistencia en estado fundido) y mejor contracción en la dirección transversal, la presencia del LDPE puede disminuir las propiedades físicas del LLDPE. Las resinas de LDPE proporcionan mejor aptitud de procesamiento pero generalmente comprometen otras propiedades, como la tenacidad, y no aumentan el módulo. Esta menor tenacidad limita la posibilidad de disminuir el espesor de la película.

Las películas sopladas de polietileno de peso molecular alto (HMWPE) (por ejemplo, $MI < 0,1$), que es típicamente un polímero de densidad alta ($> 0,945 \text{ g/cm}^3$), tienen resistencia en estado fundido alta y módulo alto. Sin embargo, dicho HMWPE de alta resistencia en estado fundido produce típicamente una película con resistencia al desgarro muy baja. Aunque la resistencia al impacto de estas películas de HMWPE puede ser mejorada con condiciones de procesamiento específicas, como usando una relación de soplado alta, la resistencia al desgarro sigue siendo baja. Frecuentemente se mezcla LLDPE para aumentar la aptitud de sellado y la resistencia al desgarro de películas de HMW-HDPE, pero prácticamente dichas mezclas están limitadas a cantidades pequeñas de LLDPE. Inversamente, a veces se mezcla HMW-HDPE en películas de LLDPE para mejorar la resistencia a la deformación plástica pero esto puede afectar a la calidad de mezclado en estado fundido y a las propiedades resultantes de orientación en estado fundido de la mezcla en el equipo de películas sopladas de LLDPE.

Al contrario que las resinas de polietileno, las resinas de polipropileno (PP) tienen un módulo relativamente alto. Sin embargo, las resinas de PP tienen aptitud de procesamiento baja debido a su baja resistencia en estado fundido y las películas fabricadas de resinas de PP tienen también malas propiedades de tenacidad. Adicionalmente, el polipropileno y el polietileno son inmiscibles y, como tales, generalmente se considera que son incompatibles entre sí para formar películas. La compatibilidad de resinas de PP y resinas de PE puede ser mejorada algo usando, como resina de PP, copolímeros de impacto de PP. Sin embargo, incluso los copolímeros de impacto de PP no son totalmente miscibles con resinas de PE. Se podría esperar que esta incompatibilidad intrínseca limitara severamente las propiedades físicas de una mezcla de PE y PP. Además, una resina de copolímero de impacto generalmente no tiene una resistencia en estado fundido sustancialmente mejor que otras resinas de PP.

La solicitud de patente WO-A-97/20888 describe composiciones de poliolefinas y películas sopladas obtenidas a partir de aquellas mezclando: (A) una composición heterogénea de poliolefinas que comprende una fracción (A1) insoluble en xileno y una fracción (A2) soluble en xileno, (B) una composición de poliolefinas que comprende un copolímero de etileno de baja densidad (B1) y un copolímero de propileno (B2) de insolubilidad relativamente alta en xileno, y, opcionalmente, (C) un polímero ramificado de propileno.

Por lo tanto, todavía hay necesidad de una resina que proporcione la buena aptitud de procesamiento del LDPE y

el módulo alto de una resina de PP, proporcionando al mismo tiempo las deseables propiedades físicas de una resina de LLDPE. Sorprendentemente, los solicitantes han encontrado que mezclando una proporción pequeña de una resina de PP de reología modificada (conocido también como “polipropileno acoplado”) en una proporción mayor de una resina de LLDPE se origina una película con un módulo alto y que también conserva buena tenacidad.

5

Resumen de la invención

La presente invención incluye una composición de una mezcla que comprende (a) por lo menos un copolímero de impacto de propileno acoplado por reacción con una cantidad acopladora de un agente de acoplamiento, preferiblemente una poli(sulfonilazida), y (b) más de 55 por ciento en peso, más preferiblemente por lo menos 60 por ciento en peso, basado en el peso combinado de los componentes (a) y (b), de por lo menos un polímero de etileno.

10

El copolímero de impacto de propileno comprende una mezcla heterofásica que tiene una fase continua de polipropileno y una fase elastómera dispersa. Preferiblemente, el polímero de propileno se acopla con una cantidad suficiente de un agente de acoplamiento para incrementar la resistencia en estado fundido del polímero de propileno acoplado a por lo menos 1,5, preferiblemente a por lo menos 2,0, más preferiblemente a por lo menos 3, en algunos casos a por lo menos 11 veces la del polímero de propileno antes del acoplamiento.

15

El polímero de etileno es preferiblemente no elastómero. Preferiblemente el(los) polímero(s) de etileno usado(s) en la invención se fabrica(n), al menos parcialmente, usando un catalizador Ziegler-Natta.

20

La invención incluye también películas fabricadas a partir de la composición y el proceso de fabricar dichas películas, preferiblemente películas sopladas. Realizaciones particulares incluyen películas termocontráctiles, recubrimientos institucionales, recubrimientos de consumo, sacos de transporte de alto rendimiento, bolsas para productos, bolsas para comestibles, bolsas para mercancías, envases, sacos para cereales, envoltura exterior de papel blando, sacos de varias capas, estratificados o combinaciones de los mismos, incluidas configuraciones de una sola capa o de varias capas. Otras realizaciones incluyen artículos moldeados fabricados a partir de dicha mezcla.

25

En un aspecto de la invención: (i) el módulo de una película fabricada a partir de la composición de la mezcla es mayor que el módulo de una película fabricada a partir del componente (b) antes citado; y (ii) una película fabricada a partir de la composición de la mezcla tiene mejores propiedades de tenacidad, en comparación con una película formada aproximadamente de la misma manera a partir de una resina de un polímero de etileno comparable que tiene un módulo secante al 2% equivalente al de la composición de la mezcla y que tiene el mismo comonomero como polímero de etileno (b). Estas mejores propiedades de tenacidad son por lo menos una de: resistencia al desgarro en la dirección longitudinal (MD) o en la dirección transversal (CD), medida de acuerdo con el método de desgarro Elmendorf (ASTM D-1922); resistencia al impacto medida por el método de caída del dardo (ASTM D-1709) o por un método modificado de éste en el que la altura desde la que cae el dardo se disminuye de 0,66 m a 0,27 m; o resistencia a la perforación. Para ser comparables, un polímero de etileno debe tener aproximadamente el mismo índice en estado fundido que el polímero de etileno de la mezcla. Típicamente, el índice en estado fundido del polímero de etileno comparable debe estar dentro del 25% del índice en estado fundido del polímero de etileno de la mezcla. Adicionalmente, para ser directamente comparables, el polímero de etileno comparable debe ser fabricado por un tipo de proceso y con un tipo de catalizador similares al del polímero de etileno de la mezcla.

30

35

40

En un segundo aspecto de la invención, el componente (b) antes citado está compuesto de más de un polímero de etileno y: (i) el módulo de una película fabricada a partir de la composición de la mezcla es mayor que el módulo de una película fabricada a partir del componente (b) antes citado; y (ii) una película fabricada a partir de la composición de la mezcla tiene mejores propiedades de tenacidad, en comparación con una película formada aproximadamente de la misma manera a partir de una resina de un polímero de etileno comparable que tiene un módulo secante al 2% equivalente al de la composición de la mezcla y que tiene el mismo comonomero como polímero de etileno que constituye la mayor parte del componente (b). Estas mejores propiedades de tenacidad son por lo menos una de: (1) resistencia al desgarro en la dirección longitudinal (MD) o en la dirección transversal (CD), medida de acuerdo con el método de desgarro Elmendorf (ASTM D-1922); (2) resistencia al impacto medida por el método de caída del dardo (ASTM D-1709) o por un método modificado de éste en el que la altura desde la que cae el dardo se disminuye de 0,66 m a 0,27 m; o (3) resistencia a la perforación.

45

50

55

En un tercer aspecto de la invención, el componente (b) antes mencionado está compuesto de más de un polímero de etileno y: (i) el módulo de una película fabricada a partir de la composición de la mezcla, tanto en la dirección longitudinal como en la dirección transversal, es por lo menos 25 mayor, más preferiblemente por lo menos 50% mayor, lo más preferiblemente por lo menos 75 mayor y en algunos casos por lo menos 100% mayor que el módulo equivalente de una película fabricada a partir del componente (b), y (ii) una película soplada fabricada a partir de la composición de la mezcla exhibe equilibrio de propiedades mecánicas. Preferiblemente, en este aspecto el componente (a) constituye entre 15 y 40% en peso de la mezcla, basado en el peso combinado de (a) y (b).

60

La presente invención incluye una composición de una mezcla para películas sopladas que comprende: (a) por lo menos un copolímero de impacto de propileno que tiene una resistencia en estado fundido, medida a 190°C, de por lo menos 20 cN, preferiblemente de por lo menos 40 cN, lo más preferiblemente de por lo menos 50 cN y en algunos casos de por lo menos 60 cN; y (b) más de 55% en peso, más preferiblemente por lo menos 60% en peso, basado en el peso combinado de los componentes (a) y (b), de por lo menos un polímero de etileno que tiene una densidad

65

ES 2 238 443 T3

de 0,90-0,94 g/cm³, lo más preferiblemente de 0,905-0,925 g/cm³, y que tiene un índice en estado fundido (medido de acuerdo con ASTM D-1238 a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg) preferiblemente de por lo menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente de por lo menos 0,3 g/10 min, lo más preferiblemente de por lo menos 0,5 g/10 min. En esta realización, la composición de la mezcla exhibe equilibrio de propiedades mecánicas cuando se conforma en una película soplada y el módulo secante al 2% de una película soplada fabricada a partir de la mezcla, medido en la dirección transversal o en la dirección longitudinal, es por lo menos 25% mayor, preferiblemente por lo menos 50% mayor, más preferiblemente por lo menos 75% mayor y en algunos casos por lo menos 100% mayor que el módulo equivalente de una película soplada fabricada a partir del componente (b) solo. En esta realización, el componente (a) es preferiblemente un copolímero de impacto de propileno que se ha hecho reaccionar con un agente de acoplamiento del tipo de bis(sulfonilazida) y el componente (b) constituye preferiblemente el 85% en peso o menos de la mezcla, basado en el peso combinado de los componentes (a) y (b). En esta realización, el componente (b) se prepara preferiblemente usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y es preferiblemente un copolímero de etileno y 1-octeno, 1-hexeno o 1-butenio, más preferiblemente de etileno y 1-octeno o 1-hexeno.

Los artículos fabricados a partir de la mezcla de la invención tienen un módulo mayor que artículos fabricados a partir del componente polietileno de la mezcla. Más particularmente, las películas sopladas fabricadas a partir de la mezcla de la invención tienen ventajosamente un módulo suficientemente alto para permitir su fabricación con un espesor reducido y simultáneamente tienen por lo menos una propiedad de tenacidad de la película (resistencia al desgarro Elmendorf, resistencia a la perforación o resistencia al impacto por el método de caída del dardo) mayor que una película soplada fabricada a partir de una resina de polietileno (o de una mezcla de polietilenos) de igual módulo. Otros beneficios de la presente invención incluyen: (a) aptitud de procesamiento por lo menos equivalente a la de resinas de películas sopladas comerciales de módulo equivalente, (b) conservación de la estabilidad dimensional a temperaturas mayores que polietilenos con un módulo equivalente y (c) mejores características de bloqueo que películas fabricadas a partir del componente polietileno de la mezcla.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una gráfica de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 1 tenían un índice en estado fundido de 1.

La figura 2 muestra una gráfica de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección transversal, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 2 tenían un índice en estado fundido de 1.

La figura 3 muestra una gráfica de la resistencia al impacto por el método de caída del dardo, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 3 tenían un índice en estado fundido de 1.

La figura 4 muestra una gráfica de la resistencia a la perforación, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 3 tenían un índice en estado fundido de 1.

La figura 5 muestra un gráfico de la contracción en la dirección longitudinal, frente a la temperatura, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímero LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP y del copolímero de impacto de polipropileno modificado solo.

La figura 6 muestra una gráfica de la contracción en la dirección transversal, frente a la temperatura, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímero LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y del copolímero de impacto de polipropileno modificado solo.

La figura 7 es una gráfica de la carga máxima (fuerza de la unión), frente a la temperatura de termosellado, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímero LLDPE de etileno/1-octeno y LDPE y de mezclas de LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado.

La figura 8 es una gráfica de la fuerza de la unión por pegajosidad en caliente, frente a la temperatura de unión, de películas fabricadas a partir de LLDPE de etileno/1-octeno y LDPE y de mezclas de LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado.

La figura 9 muestra una gráfica de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 9 tenían un índice en estado fundido de 1.

La figura 10 muestra una gráfica de la resistencia al impacto por el método de caída del dardo, frente al módulo

secante al 2%, de películas fabricadas a partir de mezclas de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 10 tenían un índice en estado fundido de 1.

- 5 La figura 11 muestra una gráfica de la resistencia a la perforación, frente al módulo secante al 2%, de películas fabricadas a partir de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno y copolímero de impacto de PP modificado y de copolímeros LLDPE de etileno/1-octeno solos. Los copolímeros de etileno/1-octeno usados para la figura 11 tenían un índice en estado fundido de 1.

10 Descripción detallada de la invención

En la presente memoria, “acoplar” se refiere a modificar la reología de un polímero por reacción del polímero con un agente de acoplamiento adecuado. Un “polímero acoplado” es un polímero de reología modificada que resulta de una reacción de acoplamiento. En la presente memoria, los polímeros acoplados se denominan también “polímeros modificados” o “polímeros de reología modificada”. Un polímero acoplado se caracteriza por un incremento de la resistencia en estado fundido de por lo menos 50%, preferiblemente de por lo menos 100%, y una disminución del índice de fluidez en estado fundido (MFR), en comparación con el polímero antes del acoplamiento. Un polímero acoplado difiere de un polímero reticulado en que el polímero acoplado es termoplástico y tiene un buen nivel de geles. Por el contrario, la reticulación (conocida también como “vulcanización”) origina un polímero termoestable caracterizado por niveles altos de geles.

La reticulación se pone de manifiesto típicamente por formación de geles, que se mide en el caso del polipropileno por su insolubilidad en xileno, o en el caso de películas por geles evidentes ópticamente en la película, por ejemplo, mediante análisis con un contador láser de geles, disponible comercialmente de Optical Control System Inc. bajo la designación comercial FS-3.

El término “cantidad acopladora” de un agente de acoplamiento, como una poli(sulfonilazida), se usa en la presente memoria para designar la cantidad de agente de acoplamiento eficaz para originar un incremento medible de la resistencia en estado fundido del polímero cuando éste reacciona con aquél de modo que se consigue la cantidad deseada o predeterminada de modificación.

El término “resistencia en estado fundido” se refiere a la resistencia del polímero medida en centinewtons (cN) a 190°C de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos.

El término “equilibrio de propiedades mecánicas” significa buena tenacidad medida como resistencia al desgarro Elmendorf igual o mayor que 2 g/μm en la dirección longitudinal (MD) y que 3-9 g/μm en la dirección transversal (CD), junto con un módulo secante al 2%, tanto en la dirección longitudinal como en la dirección transversal, igual o mayor que 280 MPa, y una resistencia a la perforación igual o mayor que 89.000 kN/m². Para determinar si una mezcla produce una película que tiene equilibrio de propiedades mecánicas se utilizan películas de 50,8 μm de espesor.

Copolímero de impacto de propileno (denominado también polipropileno de impacto) es cualquier polímero que comprenda más de sesenta y cinco (65) por ciento en peso de unidades repetitivas de -CHCH₃CH₂- derivadas de propileno. Dichos polímeros incluyen terpolímeros, tetrapolímeros y polímeros de orden mayor de etileno, propileno y otras olefinas, opcionalmente dienos y otros polímeros.

Polímero de etileno (denominado también polietileno) es cualquier polímero que comprenda más de cincuenta (50) por ciento en peso de unidades repetitivas de -CH₂CH₂- derivadas de etileno. Los polímeros de etileno incluyen homopolímeros de etileno así como copolímeros de bloques y al azar de etileno. Dichos polímeros incluyen terpolímeros, tetrapolímeros y polímeros de orden mayor de etileno, propileno y otras olefinas, opcionalmente dienos y otros polímeros.

El término “perfil de temperaturas” se usa en la presente memoria para significar una serie de temperaturas a las que se expone el polímero.

55 *Polímeros de propileno*

Los polímeros de propileno utilizables en esta invención son copolímeros de impacto. El propileno se copolimeriza convenientemente con uno o más monómeros copolimerizables con él, preferiblemente con por lo menos otra olefina u α-olefina. Las olefinas incluyen etileno y α-olefinas, que incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexeno y estireno.

Las olefinas y α-olefinas preferidas para copolimerizarse con propileno incluyen etileno, 1-buteno y otras α-olefinas superiores, esto es, α-olefinas que tienen por lo menos 3 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente etileno o butileno, lo más preferiblemente etileno. Los comonómeros o combinaciones de comonómeros se usan en cualesquiera cantidades relativas dentro de las definiciones de los polímeros. En los polímeros de propileno, el contenido de comonómeros es preferiblemente menor que 35, más preferiblemente 2-30, lo más preferiblemente 5-20 por ciento en peso.

ES 2 238 443 T3

Los polímeros de propileno son preferiblemente isotácticos o sindiotácticos, más preferiblemente isotácticos, lo más preferiblemente con una isotacticidad medida por RMN-¹³C de por lo menos 50 por ciento.

El índice de fluidez en estado fundido (MFR) de los polímeros de propileno acoplado se mide de acuerdo con ASTM D-1238L a 230°C/2,16 kg. El índice de fluidez en estado fundido del polímero de propileno acoplado es preferiblemente por lo menos 0,1, más preferiblemente por lo menos 0,2, lo más preferiblemente por lo menos 0,3 g/10 min, típicamente hasta 20, preferiblemente hasta 10, más preferiblemente hasta 4, lo más preferiblemente hasta 0,95 g/10 min, para conseguir buena aptitud de procesamiento y equilibrio de propiedades mecánicas. Se admite que buena aptitud de procesamiento son velocidades de producción mayores que 0,397 gramos por segundo y centímetro de circunferencia de la boquilla.

Los polímeros de partida son convenientemente de cualquier distribución del peso molecular. La distribución del peso molecular (MWD) se calcula como relación M_w/M_n , siendo M_w el peso molecular medio ponderal y M_n el peso molecular medio numérico. Los expertos en la técnica saben que polímeros que tienen una MWD menor que 3 se fabrican convenientemente usando un metaloceno o un catalizador de geometría forzada (especialmente en el caso de polímeros de etileno) o usando compuestos donantes de electrones con catalizadores Ziegler-Natta (especialmente en el caso de polipropilenos). En la práctica de la invención, la MWD es preferiblemente por lo menos 2, más preferiblemente hasta 8, lo más preferiblemente hasta 5.

El polímero de propileno es ventajosamente un homopolímero por la fácil disponibilidad del material de partida y por el precio competitivo resultante. Sin embargo, el polipropileno y el polietileno son inmiscibles y, por lo tanto, incompatibles en mezclas. Preferiblemente se usan copolímeros de impacto por compatibilidad de los polímeros de propileno y etileno. Una mayor compatibilidad origina propiedades físicas y mecánicas mejoradas en los artículos resultantes (como resistencia al desgarrar, resistencia al impacto por el método de caída del dardo o resistencia a la perforación en el caso de películas) en comparación con la resina base de polipropileno de los copolímeros. También se usan copolímeros de impacto porque son relativamente compatibles con copolímeros de etileno.

Hay disponibles comercialmente copolímeros de impacto de propileno y son bien conocidos por los expertos en la técnica como los descritos, por ejemplo, en E.P. Moore Jr., Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, 1996, página 220, y en las patentes de los Estados Unidos 3.893.989 y 4.113.802. El término "copolímero de impacto" se usa en la presente memoria para referirse a copolímeros heterofásicos de propileno en los que el polipropileno es la fase continua y una fase elastómera está dispersa uniformemente en la fase continua. Los copolímeros de impacto se originan por un proceso en reactor y no por mezclado físico. Usualmente los copolímeros de impacto se forman en un proceso en dos o varias etapas, que implica opcionalmente un único reactor en el que tienen lugar por lo menos dos etapas del proceso u opcionalmente varios reactores. Ventajosamente, los copolímeros de impacto tienen por lo menos 5, preferiblemente por lo menos 6 y lo más preferiblemente por lo menos 7 por ciento en peso, preferiblemente hasta 35, más preferiblemente hasta 15 y lo más preferiblemente hasta 8 por ciento en peso de comonomero de etileno. Ejemplos ilustrativos de copolímeros de impacto de propileno incluyen los disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company bajo las designaciones comerciales INSPiRE C104-01, INSPiRE C105-02, DC111 e INSPiRE C107-04, que son copolímeros de impacto de propileno que tienen índices de fluidez en estado fundido de 1, 2, 0,8 y 4 g/10 min respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg y a una temperatura de 230°C, y un módulo de flexión medido de acuerdo con los procedimientos de ASTM D-790A de 1.241.056, 965.266, 1.150.000 y 1.172.109 kPa, respectivamente.

45 Agentes de acoplamiento

La resina del polímero de propileno se hace reaccionar con un compuesto polifuncional capaz de reacciones de inserción en enlaces C-H. Dichos compuestos polifuncionales tienen por lo menos dos, preferiblemente dos grupos funcionales capaces de formar grupos reactivos que son capaces de reacciones de inserción en enlaces C-H. Los expertos en la técnica son familiares con reacciones de inserción en enlaces C-H y con grupos reactivos capaces de dichas reacciones, por ejemplo, carbenos generados a partir de diazocompuestos, como los citados en N.C. Mathur, M.S. Snow, K.M. Young y J.A. Pincock, *Tetrahedron*, 41 (8), 1985, páginas 1.509-1.516, y nitrenos generados a partir de azidas, como los citados en R.A. Abramovitch, T. Chellathurai, W.D. Holcomb, I.T. McMaster y D.P. Vanderpool, *J. Org. Chem.*, 42 (17), 1977, 2.920-2.926, y R.A. Abramovitch y G.N. Knaus, *J. Org. Chem.*, 40 (7), 1975, 883-889.

En la presente memoria, los compuestos que tienen por lo menos dos grupos funcionales capaces de formar grupos reactivos que son capaces de inserción en enlaces C-H bajo ciertas condiciones de reacción se denominan "agentes de acoplamiento". Dichos agentes de acoplamiento incluyen alquilazidas y arilazidas ($R-N_3$), acilazidas [$R-C(O)N_3$], azidoformiatos [$R-O-C(O)N_3$], fosforilazidas [$(RO)_2-(PO)N_3$], azidas fosfónicas [$R_2-P(O)N_3$] y sililazidas (R_3-Si-N_3). Preferiblemente, el agente de acoplamiento es una poli(sulfonilazida). La solicitud de patente de los Estados Unidos 09/133.576 presentada el 13 de agosto de 1998 y la solicitud de patente WO 99/10424 publicada el 4 de marzo de 1999 contienen información adicional relativa a azidas y a su uso para modificar polímeros.

Cuando la poli(sulfonilazida) reacciona con la resina del polímero de propileno, se unen ventajosamente por lo menos dos cadenas distintas del polímero de propileno y se incrementa el peso molecular de la cadena del polímero. En el caso preferido en que la poli(sulfonilazida) es una bis(sulfonilazida) (en lo sucesivo "BSA"), se unen ventajosamente dos cadenas del polímero de propileno. Cuando el agente de acoplamiento reacciona con un copolímero de impacto, se cree que el agente de acoplamiento acoplará, al menos parcialmente, dos cadenas del polímero de propileno de la

fase continua a cadenas del polímero de etileno de la fase elastómera, con lo que se forma un compatibilizador, que se cree mejora la compatibilidad de los polímeros de la mezcla entre sí y con el polietileno.

La poli(sulfonilazida) es cualquier compuesto que tenga por lo menos dos grupos sulfonilazido ($-\text{SO}_2\text{N}_3$) reactivos con el polímero de propileno. Preferiblemente las poli(sulfonilazidas) tienen una estructura X-R-X en la que cada X es SO_2N_3 y R representa un hidrocarbilo no sustituido o sustituido inertemente, un hidrocarbilo éter o un grupo que contiene silicio, que tienen preferiblemente suficientes átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente suficientes átomos de carbono, para separar los grupos sulfonilazido lo suficiente para permitir una reacción fácil entre el polímero de propileno y la sulfonilazida, más preferiblemente por lo menos 1, más preferiblemente por lo menos 2, lo más preferiblemente por lo menos 3 átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente de carbono, entre grupos funcionales. Aunque no hay un límite crítico en la longitud de R, cada grupo R tiene ventajosamente por lo menos un átomo de carbono o silicio entre los grupos X y preferiblemente tiene menos de 50, más preferiblemente menos de 20, lo más preferiblemente menos de 15 átomos de carbono, oxígeno o silicio. Los grupos que contienen silicio incluyen silanos y siloxanos, preferiblemente siloxanos. El término "sustituido inertemente" se refiere a sustitución con átomos o grupos que no interfieran indeseablemente, bajo las condiciones de la reacción de acoplamiento, con las reacciones deseadas ni con las propiedades deseadas de los polímeros acoplados resultantes. Dichos grupos incluyen fluoro, éter alifático o aromático y siloxano, así como grupos sulfonilazido cuando se han de unir más de dos cadenas de polímero de propileno. R es convenientemente aril-, alquil-, arilalcaril- y arilalquilsilano, siloxano o grupos heterocíclicos y otros grupos que son inertes y separan los grupos sulfonilazido. Más preferiblemente R incluye por lo menos un grupo arilo entre los grupos sulfonilo, lo más preferiblemente por lo menos dos grupos arilo (como cuando R es 4,4'-difenil éter o 4,4'-bifenilo). Cuando R es un grupo arilo, se prefiere que el grupo tenga más de un anillo, como en el caso de bis(sulfonilazido)naftaleno. Las poli(sulfonilazidas) incluyen compuestos como 1,5-bis(sulfonilazido)pentano, 1,8-bis(sulfonilazido)octano, 1,10-bis(sulfonilazido)decano, 1,10-bis(sulfonilazido)octadecano, 1-octil-2,4,6-tris(sulfonilazido)benceno, 4,4'-bis(sulfonilazido)difenil éter, 1,6-bis(4'-sulfonilazidofenil)hexano, 2,7-bis(sulfonilazido)naftaleno y sulfonilazidas mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados que contienen una media de 1 a 8 átomos de cloro y de 2 a 5 grupos sulfonilazido por molécula, y mezclas de los mismos. Las poli(sulfonilazidas) preferidas incluyen oxibis(4-sulfonilazidobenceno), 2,7-bis(sulfonilazido)naftaleno, 4,4'-bis(sulfonilazido)bifenilo, 4,4'-bis(sulfonilazido)difenil éter, bis(4-sulfonilazidofenil)metano y mezclas de los mismos.

Las sulfonilazidas se pueden conseguir comercialmente o se pueden preparar convenientemente por reacción de azida sódica con el correspondiente cloruro de sulfonilo, aunque también se ha usado la oxidación de sulfonilhidrazinas con diversos reactivos (ácido nitroso, tetróxido de dinitrógeno, tetrafluoroborato de nitrosonio).

La materia objeto de esta invención no depende de los mecanismos de la reacción. La siguiente discusión relativa al mecanismo de la reacción de acoplamiento proporciona las teorías actuales de los inventores pero no limita el alcance de esta invención. Las sulfonilazidas se descomponen de varias maneras pero, para la práctica de la invención, se desea la especie reactiva, que se cree es el nitreno singlete, como se pone de manifiesto por su inserción en enlaces C-H. La descomposición térmica da un sulfonilnitreno singlete intermedio que reacciona fácilmente por inserción en enlaces carbono-hidrógeno. Las temperaturas altas necesarias para la formación eficiente del sulfonilnitreno son usualmente mayores que 150°C. Cuando, como agente de acoplamiento, se usa una BSA, como 4,4'-oxidibencenosulfonilazida (DPO-BSA), preferiblemente se evitan temperaturas de la corriente del polímero mayores que 250°C mientras haya en la mezcla de reacción una cantidad significativa de azida sin reaccionar.

Preferiblemente la poli(sulfonilazida) se mezcla con el polímero de propileno antes de calentar la mezcla resultante a la temperatura de descomposición de la poli(sulfonilazida). Temperatura de descomposición de la poli(sulfonilazida) significa la temperatura a la que un porcentaje sustancial de la azida se convierte en sulfonilnitreno, eliminando nitrógeno y más calor en el proceso. La temperatura de descomposición puede ser determinada por calorimetría de exploración diferencial (DSC). Por ejemplo, el termograma de un calorímetro de exploración diferencial (DSC) no muestra cambio en el flujo de calor hasta que se observa un pico pronunciado de fusión endotérmica a 100°C. La línea de referencia es plana de nuevo (no hay flujo de calor) hasta que se observa un pico ancho exotérmico que empieza a 150°C, picos a 185°C (denominados en la presente memoria temperatura de descomposición) y se completa a 210°C. La cantidad total de energía liberada por descomposición de los grupos sulfonilazido es 1.500 J/g. Preferiblemente la poli(sulfonilazida) se calienta a por lo menos la temperatura máxima de descomposición. Las poli(sulfonilazidas) usadas ventajosamente tienen una temperatura máxima de descomposición mayor que 150°C, preferiblemente mayor que 160°C, más preferiblemente mayor que 180°C.

Los expertos en la técnica deben reconocer que la poli(sulfonilazida), la reactividad de la azida y la cantidad deseada o predeterminada de acoplamiento de las cadenas determinan la cantidad de poli(sulfonilazida) que se ha de usar. En las composiciones de la invención, la cantidad de acoplamiento deseable se determina opcionalmente a partir de la resistencia en estado fundido deseada del polímero de propileno acoplado. La resistencia en estado fundido del polímero de propileno acoplado es ventajosamente suficiente para que la mezcla de polímero de etileno/polímero de propileno forme y mantenga una burbuja suficientemente estable en el equipo de soplado de la película funcionando a velocidades de producción comerciales (mayores que 0,397 gramos por segundo y centímetro de circunferencia de la boquilla). Para aplicaciones de moldeo por soplado y termoconformado, la resistencia en estado fundido del polímero de propileno acoplado es ventajosamente suficiente para minimizar una flexión excesiva en el artículo que se ha de formar. Para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, la resistencia en estado fundido del polímero de propileno acoplado es ventajosamente suficiente para minimizar el rebordeo hacia dentro de la mezcla de polímero que sale de la boquilla.

ES 2 238 443 T3

La resistencia en estado fundido del polímero de propileno acoplado es preferiblemente por lo menos 5 cN, más preferiblemente por lo menos 10 cN. Para evitar inestabilidad de la burbuja de la película soplada, la resistencia en estado fundido es preferiblemente hasta 100 cN, más preferiblemente hasta 75 cN. Determinar la cantidad de poli(sulfonilazida) que da este resultado está dentro de los conocimientos de los expertos en la técnica. La cantidad es preferiblemente por lo menos 50 partes por millón (ppm) en peso, más preferiblemente por lo menos 75 ppm, lo más preferiblemente por lo menos 100 ppm y, en algunos casos, preferiblemente por lo menos 150 ppm. En la práctica de la invención, se ha evitado la formación de redes reticuladas en una extensión que podría originar un polímero no manejable; por lo tanto, la cantidad de poli(sulfonilazida) se limita preferiblemente a la cantidad que origine un polímero de propileno de cadena acoplada o de reología modificada (pero no reticulado sustancialmente), preferiblemente a menos de 1.000 ppm, más preferiblemente a menos de 600 ppm, lo más preferiblemente a menos de 500 ppm de poli(sulfonilazida), basado en el peso total de polímero de propileno o de copolímero de impacto de polipropileno/polietileno. Una reticulación sustancial se caracteriza por la presencia de geles de tamaño suficiente o en un porcentaje en peso tal que el procesamiento de la película queda afectado negativamente. Dichos efectos negativos incluyen mayor amperaje de funcionamiento, discontinuidades o materiales dispersos en la película, mayor contrapresión y/o obstrucción parcial de la boquilla debido a geles o manchas negras.

Para aplicaciones de películas, el índice de fluidez en estado fundido (medido de acuerdo con ASTM D-1238, a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg) del polímero de propileno acoplado es preferiblemente por lo menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente por lo menos 0,15 g/10 min, lo más preferiblemente por lo menos 0,2 g/10 min. Para aplicaciones de películas, el índice de fluidez en estado fundido del polímero de propileno acoplado es preferiblemente 10 g/10 min o menos, más preferiblemente 4 g/10 min o menos, lo más preferiblemente 2 g/10 min o menos. Para aplicaciones de películas sopladas, el índice de fluidez en estado fundido del polímero de propileno acoplado es aún más preferiblemente 1 g/10 min o menos.

25 *Preparación de polipropileno modificado*

El(los) polímero(s) de propileno y el agente de acoplamiento se combinan convenientemente de cualquier manera que origine la reacción deseada de los mismos, preferiblemente mezclando el agente de acoplamiento con el polímero bajo condiciones que permitan un mezclado suficiente, antes o durante la reacción, para evitar cantidades innecesarias o indeseablemente irregulares de reacción localizada. “Cantidad indeseable” es una cantidad que interfiere con la finalidad del producto final. En una realización preferida el proceso de la presente invención se realiza en el mismo recipiente en que el agente de acoplamiento se calienta a su temperatura de descomposición. Lo más preferiblemente el recipiente es una extrusora de doble tornillo pero preferiblemente es una extrusora de un solo tornillo o ventajosamente una mezcladora de fundido, incluida una mezcladora discontinua. El recipiente de la reacción tiene preferiblemente por lo menos dos zonas de temperaturas diferentes por las que pasa la mezcla de reacción.

En la realización más preferida, el polímero de propileno y el agente de acoplamiento se mezclan físicamente a una temperatura lo suficientemente baja para minimizar la reacción entre el agente de acoplamiento y el polímero. Dicho mezclado físico se puede realizar en cualquier equipo, como mezcladoras V, mezcladoras de cinta o paletas, tambores giratorios o extrusoras, que pueda mezclar el agente de acoplamiento y el polímero de propileno. El término “extrusora” se usa en su significado más amplio e incluye dispositivos tales como un dispositivo que extrude gránulos así como una extrusora que produce el extrudido conformándolo en artículos, como una película.

Preferiblemente este mezclado físico se produce en las primeras etapas de una extrusora, lo más preferiblemente una extrusora de doble tornillo. En particular, esta realización puede ser practicada introduciendo simultáneamente la resina del polímero de propileno y el agente de acoplamiento en la sección de alimentación de una extrusora. La extrusora está configurada de modo que tiene una primera sección que mezcla físicamente y transporta el agente de acoplamiento y el polímero de una manera que minimiza la reacción entre el agente de acoplamiento y el polímero. La primera sección de transporte va seguida de por lo menos una segunda sección en la que el agente de acoplamiento y el polímero rápidamente se mezclan aún más y se añade calor suficiente para que se produzca reacción suficiente entre el agente de acoplamiento y el polímero.

En otra realización, el mezclado se consigue preferiblemente con el polímero en estado fundido o parcialmente fundido, esto es, a una temperatura superior a la temperatura de reblandecimiento del polímero, o en estado disuelto o finamente disperso en lugar de estar en forma de masa sólida o de partículas. En esta realización se usa convenientemente cualquier equipo mezclador, preferiblemente un equipo que proporcione mezclado y control de la temperatura suficientes en el mismo equipo, pero ventajosamente la práctica de esta realización tiene lugar en dispositivos tales como una extrusora, mezcladora de fundido, transportador del tipo de bomba o un dispositivo mezclador como una mezcladora Brabender de fundido. Aunque está dentro del alcance de esta realización que la reacción se produzca en un disolvente o en otro medio, se prefiere realizar la reacción en masa para evitar etapas posteriores de eliminación del disolvente o de otro medio.

El mezclado en fase fundida es ventajoso para formar una mezcla sustancialmente uniforme del agente de acoplamiento y el polímero antes de exponerlos a condiciones en las que se produce el acoplamiento de las cadenas. Convenientemente para esta realización, la formación de una mezcla sustancialmente uniforme se produce a lo largo del perfil de temperatura existente en el equipo, como una extrusora. La primera zona está ventajosamente a una temperatura que es por lo menos la temperatura de reblandecimiento del polímero y preferiblemente menor que la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento y la segunda zona está a una temperatura suficiente para

la descomposición del agente de acoplamiento. Especialmente en el caso de polímeros de propileno, lo más preferiblemente el polímero de propileno y el agente de acoplamiento se exponen a un perfil de temperaturas de la corriente del fundido que varía de 160 a 250°C.

Los expertos en la técnica deben reconocer que un polímero, o mezcla de polímeros, funde típicamente en un intervalo de temperatura y no a una temperatura de fusión definida. Para la práctica de esta realización, es suficiente que el polímero esté en estado parcialmente fundido. Por conveniencia, la temperatura de este grado de fusión puede ser calculada a partir de la curva del calorímetro de exploración diferencial (DSC) del polímero o mezcla de polímeros que se ha de tratar.

Convenientemente, cuando entre la producción del polímero y su uso haya una etapa de extrusión en estado fundido, en la etapa de extrusión en estado fundido se produce por lo menos una etapa del proceso de la invención. El calor producido durante la etapa de extrusión proporciona la energía necesaria para producir la reacción entre el agente de acoplamiento y el polímero.

En todas las realizaciones, preferiblemente se mantiene una temperatura de por lo menos la temperatura de descomposición del agente de acoplamiento durante un tiempo suficiente para originar la descomposición de por lo menos suficiente agente de acoplamiento para evitar reacciones posteriores no deseadas, preferiblemente se descompone por lo menos 80, más preferiblemente por lo menos 90, lo más preferiblemente por lo menos 95 por ciento en peso del agente de acoplamiento. Los expertos en la técnica deben reconocer que este tiempo depende de si la temperatura es una a la que el agente de acoplamiento se descompone lentamente o una a la que se descompone muy rápidamente. Preferiblemente el tiempo será por lo menos 5 segundos, más preferiblemente por lo menos 10 segundos, para evitar que quede agente de acoplamiento sin reaccionar y posteriores reacciones no deseadas, o para evitar la necesidad de temperaturas inconvenientemente altas y posiblemente destructivas. Convenientemente el tiempo de reacción es 20 segundos.

Como se ha discutido anteriormente, la resistencia en estado fundido del polímero de propileno se incrementa ventajosamente por esta reacción de acoplamiento. Preferiblemente la resistencia en estado fundido se incrementa a por lo menos 1,5, más preferiblemente a 2,0 veces la resistencia en estado fundido del polipropileno antes de la reacción de acoplamiento, preferiblemente a un valor suficiente para soportar una burbuja estable a velocidades de producción de 0,379 gramos por segundo y centímetro de circunferencia de la boquilla y a un espesor de 50 μm , lo más preferiblemente a por lo menos 3 veces la del polímero antes de la reacción de acoplamiento y, en algunos casos, a por lo menos 11 veces la del polímero antes de la reacción de acoplamiento.

Preferiblemente, para aplicaciones de películas, la resistencia en estado fundido del polímero de propileno modificado es hasta 20 veces la del polímero antes de la reacción de acoplamiento, más preferiblemente 12 veces o menos. Cuando se usan niveles excesivos de agente de acoplamiento, puede tener lugar formación de geles, baja aptitud de estirado (insuficiente para estirar la película a espesores tan bajos como 15 μm), desgarro en la boquilla y propiedades mecánicas menores que las deseadas, como resistencia al desgarro y resistencia al impacto. Para algunas aplicaciones, como moldeado por soplado o formación de espuma, puede ser deseable incrementar la resistencia en estado fundido del polímero de propileno modificado a más de 20 veces la resistencia en estado fundido del polipropileno no acoplado.

Polímeros de etileno

En esta invención se pueden usar homopolímeros o copolímeros, preferiblemente copolímeros, de etileno. Más preferiblemente, en la invención se usan copolímeros de etileno/ α -olefina. Convenientemente el etileno se copolimeriza con uno o más monómeros copolimerizables con él, pero preferiblemente con por lo menos otra olefina, más preferiblemente una α -olefina que tiene 3 a 20, lo más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Las olefinas incluyen etileno y α -olefinas, que incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexeno y estireno. Las α -olefinas preferidas para copolimerizarse con etileno incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Opcionalmente, pero no en la realización más preferida, los polímeros de etileno tienen comonómeros que tienen por lo menos dos dobles enlaces y que preferiblemente son dienos o trienos. Dienos y trienos adecuados incluyen 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 5,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 1,3-butadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, norborneno, tetraciclododecadieno y mezclas de los mismos, preferiblemente butadieno, hexadienos y octadienos, lo más preferiblemente 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, dicitlopentadieno y 5-etiliden-2-norborneno. Estos monómeros se usan opcionalmente con etileno solo o, preferiblemente, con etileno y por lo menos un monómero adicional polimerizable con aquellos, lo más preferiblemente con propileno como en el caso de caucho de etileno/propileno/dieno (EPDM).

Los comonómeros, o combinación de comonómeros, se usan en cualesquiera cantidades relativas dentro de las definiciones de los polímeros. En los polímeros de etileno, el contenido de comonómeros es preferiblemente menos de 50, preferiblemente 2-30, más preferiblemente 5-20 por ciento en peso.

Para proporcionar propiedades mecánicas mejoradas, el polímero de etileno es preferiblemente un polietileno

lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno lineal ramificado homogéneamente o un polietileno sustancialmente lineal. Polietileno sustancialmente lineal es un polietileno como el descrito en las patentes de los Estados Unidos 5.272.236 y 5.278.272. Ejemplos de polietilenos lineales ramificados homogéneamente son polietilenos que tienen un CDBI mayor que 50%, calculado de acuerdo con WO 93/04486 usando el equipo y los procedimientos descritos en la patente de los Estados Unidos 5.008.204, como polietilenos disponibles de Exxon Chemical Company bajo los nombres comerciales EXCEED y EXACT. También se pueden usar en esta invención polietileno de baja densidad (LDPE) convencional formado en el proceso de alta presión, elastómeros o plastómeros de etileno y HDPE cuando se deseen las propiedades impartidas por estos polímeros de etileno. Adicionalmente, se pueden usar mezclas de diversos polietilenos para mejorar las propiedades mecánicas y físicas de la mezcla resultante de PE/PP. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de un LLDPE y un polietileno sustancialmente lineal para mejorar las propiedades de tenacidad de la película resultante de la mezcla de PE/PP.

Los polímeros de etileno tienen una densidad de por lo menos 0,865, preferiblemente de por lo menos 0,880, más preferiblemente de por lo menos 0,900, lo más preferiblemente de por lo menos 0,910 g/cm³. La densidad de los polímeros de etileno es no mayor que 0,962, preferiblemente de hasta 0,945, más preferiblemente de hasta 0,930, lo más preferiblemente de hasta 0,925 g/cm³. La densidad de los polímeros de etileno se determina de acuerdo con ASTM D-792.

Los materiales de partida de los polímeros son convenientemente de cualquier distribución del peso molecular (MWD). La MWD se calcula como la relación M_w/M_n , en la que M_w es el peso molecular medio ponderal y M_n es el peso molecular medio numérico. Los expertos en la técnica saben que polímeros que tienen una MWD menor que 3 se fabrican convenientemente usando un metaloceno o un catalizador de geometría forzada o usando compuestos donantes de electrones con catalizadores Ziegler-Natta. En la práctica de la invención, la MWD es preferiblemente por lo menos 2 y más preferiblemente hasta 8, lo más preferiblemente hasta 5. La MWD del polímero de etileno usado en la invención se seleccionará de acuerdo con las propiedades deseadas. Por ejemplo, se puede elegir un polímero de MWD más ancha cuando se desee buena aptitud de procesamiento, particularmente estabilidad de la burbuja en películas sopladas. Por el contrario, se puede elegir un polímero de MWD más estrecha cuando se desee resistencia al desgarro o tenacidad mayores.

Los polímeros de etileno tienen preferiblemente un índice en estado fundido (MI), medido de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y bajo una carga de 2,16 kg (denominado anteriormente condición F) de por lo menos 0,1 g/10 min, más preferiblemente de por lo menos 0,3 g/10 min, lo más preferiblemente de por lo menos 0,5 g/10 min. El MI es preferiblemente menor que 15, más preferiblemente menor que 10, lo más preferiblemente menor que 6 g/10 min. Para aplicaciones de películas sopladas, el MI es más preferiblemente menor que 3,0 g/10 min, aún más preferiblemente menor que 2,0 g/10 min. Para aplicaciones de películas sopladas, en un aspecto aún más preferible, el MI es entre 0,5 y 1,5 g/10 min, ambos inclusive. Se cree que las resinas de propileno con resistencia en estado fundido alta usadas en la mezcla tienden a minimizar que se produzca fractura del fundido durante la fabricación de una película soplada y, por lo tanto, permiten usar polímeros de etileno de MI menor.

Polímeros de etileno adecuados para la práctica de la invención incluyen polímeros como los disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company bajo las designaciones comerciales DOWLEX, ATTANE, AFFINITY y ELITE, polímeros disponibles comercialmente de Exxon Chemical Corporation bajo las designaciones comerciales EXCEED y EXACT, polímeros disponibles comercialmente de Mitsui Petrochemical Industries bajo la designación comercial TAFMER, polietileno disponible comercialmente de Equistar Inc. bajo la designación comercial Petrothene GA501020, polietileno disponible comercialmente de Nova Chemicals Corporation bajo la designación comercial Novapol TF-0119-FP y polietileno disponible comercialmente de Union Carbide Corporation bajo las designaciones comerciales Unipol DFDA-7441 y Tufin HS-7028.

En una realización alternativa, el polietileno es preferiblemente un polietileno de alta densidad, más preferiblemente un polietileno que tiene una densidad de por lo menos 0,945 g/cm³. Lo más preferiblemente la densidad es entre 0,945 y 0,962 g/cm³, ambos inclusive. El polietileno de alta densidad tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal (M_w) de por lo menos 100.000 y es del tipo denominado en la técnica polietileno de alta densidad de peso molecular alto (HMW-HDPE). Más preferiblemente el peso molecular medio ponderal es entre 150.000 y 300.000, ambos inclusive. Dichos polietilenos son conocidos por los expertos en la técnica y se pueden conseguir comercialmente, por ejemplo, de Equistar Inc. bajo la designación comercial Alathon 5005 o de The Dow Chemical Company bajo la designación comercial polietileno de alta densidad 53050E.

Aditivos

En las composiciones de la invención se incluyen opcionalmente aditivos. Los aditivos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Dichos aditivos incluyen, por ejemplo, estabilizadores (que incluyen inhibidores de radicales libres y estabilizadores frente a las radiaciones ultravioletas), neutralizadores, agentes nucleantes, agentes deslizantes, agentes antiadherentes, pigmentos, agentes antiestáticos, clarificadores, ceras, resinas, cargas (como sílice y negro de carbono) y otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica, todos ellos usados solos o combinados. Las cantidades eficaces son bien conocidas y dependen de parámetros de los polímeros presentes en las composiciones y de las condiciones a las que se exponen.

Mezclas

Para conseguir las mezclas de la invención es útil mezclar en seco o en estado fundido, por ejemplo, en la tolva de una extrusora o en una operación de mezclado en un tambor rotativo fuera de la línea. Preferiblemente el polipropileno modificado se mezcla en el polietileno antes o durante la etapa de granulación al final del proceso de producción del polietileno. Preferiblemente la cantidad de polímero de etileno es por lo menos 55, más preferiblemente por lo menos 60, lo más preferiblemente por lo menos 65 por ciento, y hasta 90, más preferiblemente hasta 85 por ciento, referidos todos estos porcentajes al peso de la mezcla resultante de polipropileno acoplado y polietileno.

Los expertos en la técnica deben reconocer que se puede usar opcionalmente más de un polímero de etileno, particularmente cuando cada polímero proporciona una característica deseable a la mezcla, película u otro artículo resultante. Ejemplos ilustrativos son usar LDPE y LLDPE o usar un polietileno sustancialmente lineal y HDPE o LLDPE. Las mezclas de polietileno se pueden componer previamente o se pueden formar en el reactor. En las patentes de los Estados Unidos números 5.844.045 concedida a Kolthammer *et al.* y 5.869.575 concedida a Kolthammer *et al.* se describe un ejemplo de mezclas de polietileno formadas en reactor que se usan preferiblemente para la fase rica en polietileno de la mezcla actual de PE/PP.

Igualmente, en la mezcla de la invención se puede incluir opcionalmente más de un polímero de propileno. En la práctica de la invención se acopla por lo menos uno de los polímeros de propileno; sin embargo, es opcional acoplar uno o más de otros polímeros incluidos en la mezcla. Preferiblemente, por razones económicas, el polímero de etileno que constituye la mayor parte de la mezcla de polímero de etileno/polímero de propileno no se acopla con un agente de acoplamiento. Además, en mezclas de la invención, con el por lo menos un polímero de propileno acoplado y con el por lo menos un polímero de etileno se pueden incluir opcionalmente polímeros distintos de los polímeros de etileno y polímeros de propileno.

Conformado

Las composiciones de la invención se pueden conformar en artículos útiles por métodos estándar de conformado conocidos en la técnica. Típicamente, las composiciones de la invención se pueden conformar mediante extrusión de películas sopladas, extrusión de películas coladas o moldeo por inyección o soplado, preferiblemente extrusión de películas sopladas.

Las composiciones de la invención son ventajosamente útiles para fabricar películas, especialmente películas sopladas. La técnica de extrusión de películas sopladas es bien conocida para la producción de películas finas de plástico. En un proceso ventajoso, los plásticos se extruden a través de una boquilla circular para formar una película. Se introduce aire por el centro de la boquilla para mantener la película en forma de burbuja, lo cual incrementa el diámetro de la película 2 a 6 veces, después de lo cual se colapsa la burbuja sobre rodillos. Hay una serie de variaciones de dicho proceso, por ejemplo, las descritas en referencias como las patentes de los Estados Unidos 3.959.425, 4.820.471 (en la que se discute en la columna 1 la diferencia entre soplado de películas de tallo alto y de tallo bajo) y 5.284.613, en W.D. Harris *et al.*, "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", *Polymers, Lamination & Coatings Conference*, 1990, Libro 1, páginas 306-317, y en E.P. Moore, *Polypropylene Handbook*, Hanser, New York, 1996, páginas 330-332.

La composición de la invención también se puede usar en películas coextrudidas. La formación de películas sopladas coextrudidas es conocida en la técnica y aplicable a la presente invención. Artículos ilustrativos de la técnica incluyen Han y Shetty, "Studies on Multilayer Film Coextrusion: III. The Rheology of Blown Film Coextrusion", *Polymer Engineering and Science*, Febrero de 1978, vol. 18, n° 3, pág. 187-189, y Morris, "Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process", *Polymers, Lamination & Coatings Conference*, 1996, TAPPI Press, Atlanta, Ga., 1996, páginas 571-577. El término "coextrusión" se refiere al proceso de extrudir dos o más materiales a través de una sola boquilla con dos o más orificios dispuestos de modo que los extrudidos salen juntos en forma de estructura laminar, preferiblemente antes de enfriarlos rápidamente.

Usos

Las películas sopladas coextrudidas de la presente invención se pueden conformar en bolsas, sacos y otros envases usando maquinaria de formación de envases conocida en la técnica, como dispositivos de termosellado que usan mandriles. Las bolsas, sacos y otros envases fabricados a partir de esta combinación de materiales proporcionan tenacidad y resistencia al impacto excelentes y proporcionan además una excelente barrera contra la grasa, aceite e hidrocarburos ligeros, como trementina. Las películas sopladas coextrudidas de la presente invención se pueden usar como sustrato de envases solas, como cubierta en sacos de varias capas o como capa hermética/resistente en estructuras estratificadas, como con poli(tereftalo de etileno) o polipropileno orientado biaxialmente.

En películas de varias capas, cada capa imparte ventajosamente una característica deseada, como resistencia a la intemperie, aptitud de termosellado, resistencia química, propiedades aislantes (por ejemplo, al agua u oxígeno), elasticidad, contractilidad, durabilidad, mano y sensación, reducción de ruidos, textura, gofrado, elementos decorativos, impermeabilidad, rigidez. Opcionalmente se adhieren capas adyacentes, directamente o alternativamente mediante un adhesivo, conexión u otra capa entre ellas, particularmente para conseguir adherencia entre ellas. Los constituyentes de las capas se seleccionan para conseguir el fin deseado.

ES 2 238 443 T3

Las películas fabricadas a partir de las composiciones de esta invención tienen ventajosamente mayor resistencia al desgarro y a la perforación que películas del mismo espesor fabricadas por el mismo proceso pero a partir de un polímero de etileno del mismo módulo y que tiene el mismo comonomero, si lo tuviera, utilizado en el polímero de etileno de la mezcla. Preferiblemente, las películas de la invención tienen un módulo secante al 2%, medido de acuerdo con ASTM D-882, de 280 MPa en la dirección longitudinal o en la dirección transversal. Cuando se usan copolímeros de etileno/1-octeno en la fase de polietileno, las películas de la invención tienen preferiblemente un módulo secante al 2%, medido de acuerdo con ASTM D-882, de 350 MPa en la dirección longitudinal o en la dirección transversal. Preferiblemente las películas de la invención tienen una resistencia al desgarro en la dirección longitudinal, medida de acuerdo con ASTM D-1922, de por lo menos 2 g/μm, preferiblemente de por lo menos 3 g/μm, y una resistencia al desgarro en la dirección transversal, medida de acuerdo con ASTM D-1922, de por lo menos 4 g/μm, preferiblemente de por lo menos 6 g/μm.

Sorprendentemente se ha encontrado que las películas que comprenden la mezcla de polímero de propileno acoplado/polímero de etileno de acuerdo con la presente invención tienen mejores características antiadherentes que películas fabricadas con el polímero de etileno solo.

Las películas fabricadas a partir de las composiciones de esta invención tienen ventajosamente estabilidad dimensional hasta por lo menos 140°C, que es mayor que la de películas contráctiles típicas de polietileno. Esta estabilidad dimensional es importante para aplicaciones a temperaturas altas, llenado en caliente, cocción, esterilización, etc. Las composiciones de esta invención se usan ventajosamente para preparar películas termocontráctiles. Características útiles en estas películas termocontráctiles son buena resistencia al desgarro, al impacto y a la perforación y módulo alto. El término "buena" indica una resistencia al desgarro superior a 2 g/μm en la dirección longitudinal y superior a 4 g/μm en la dirección transversal y una resistencia al impacto superior a 1,2 g/μm, medidas ambas de acuerdo con ASTM D-1922 y ASTM D-1709, condición A, respectivamente. El término "módulo alto" significa un módulo secante al 2%, medido de acuerdo con ASTM D-882, de por lo menos 280 MPa.

Sorprendentemente las películas de la invención no necesitan estirarse ni orientarse posteriormente para proporcionar termocontracción biaxial. Por ejemplo, las películas fabricadas de acuerdo con el proceso estándar de películas sopladas, con relaciones de soplado de 1,5-3,5, exhiben contracción alta en la dirección longitudinal y contracción suficiente en la dirección transversal (10-30%) para proporcionar buenos envases con muy pocas arrugas y un excelente abombamiento al final del envase. Por el contrario, la respuesta de termocontracción biaxial de una película de poliolefina orientada se obtiene generalmente estirando inicialmente la película fabricada en una extensión varias veces sus dimensiones originales, tanto en la dirección longitudinal como en la transversal, para orientar la película. El estiramiento se realiza usualmente cuando la película fabricada está suficientemente blanda o fundida aunque también se conocen en la técnica películas contráctiles estiradas en frío. Después de haber sido estirada la película fabricada y, estando todavía en estado estirado, se estabiliza por enfriamiento rápido de la película.

La presente invención también incluye, pero sin carácter limitativo, el uso de las películas de la invención en aplicaciones como envoltura y envasado de productos industriales, mercancías de consumo, libros, envíos postales, productos alimenticios y artículos pesados, como guijarros, ladrillos, rocas decorativas y piezas industriales. Otros usos pueden incluir cubiertas de consumo, sacos para transporte pesado, bolsas para productos, bolsas para comestibles, bolsas para mercancías, bolsas para envasado de espuma (especialmente cuando la espuma se forma en la bolsa), sacos para cereales, envoltura de papel blando, sacos de varias capas y estratificados.

Otras aplicaciones de la composición de la presente invención incluyen su uso para fabricar artículos moldeados.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son para ilustrar, pero no limitar, esta invención. Las proporciones, partes y porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario. Los ejemplos de la invención se designan numéricamente mientras que los ejemplos comparativos se designan alfabéticamente y no son ejemplos de la invención. En los ejemplos que siguen, salvo que se indique lo contrario, el índice de fluidez en estado fundido (MFR) se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a una temperatura de 230°C y bajo una carga de 2,16 kg, el índice en estado fundido (MI) se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg, la resistencia al impacto se mide por el método de caída del dardo de acuerdo con ASTM D-1709 (método A), la resistencia al desgarro Elmendorf se mide de acuerdo con ASTM D-1922 (tipo B) y el módulo secante se mide de acuerdo con ASTM D-882.

La resistencia en estado fundido se midió usando un reómetro capilar provisto de una boquilla 20:1 de 2,1 mm de diámetro, con un ángulo de entrada de aproximadamente 45°. Después de acondicionar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se movió el pistón a una velocidad de 25,4 mm/min. La temperatura estándar de ensayo es 190°C. La muestra se empuja uniaxialmente hacia un conjunto de rodillos aceleradores situado 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/s². Se anota la fuerza de tracción requerida en función de la velocidad bobinado en los rodillos aceleradores. La fuerza de tracción máxima conseguida durante el ensayo se define como la resistencia en estado fundido. En el caso de que el fundido del polímero exhiba resonancia de estirado, como resistencia del fundido se toma la fuerza de tracción antes del comienzo de la resonancia de estirado.

La resistencia a la perforación de las películas se obtiene usando un tensiómetro Instron provisto de una celda de deformación y una pantalla digital integrada que proporciona determinaciones de fuerzas. Se monta tensa una sola hoja

ES 2 238 443 T3

de una película soplada de una sola capa que tiene un espesor de 0,051 mm entre las dos mitades de un soporte circular construido de aluminio y mecanizado para acoplar las dos mitades firmemente cuando se unen. La zona expuesta de la película cuando está montada en el soporte es de 10,2 cm de diámetro. El soporte se fija después a la mordaza superior estática del tensiómetro. Se fija una probeta semiesférica de aluminio que tiene un diámetro de 12,5 mm a la mordaza inferior del tensiómetro, preparada para desplazarse verticalmente hacia arriba. La probeta está alineada para desplazarse verticalmente hacia arriba, a través del centro de la película montada, a una velocidad de deformación de 250 mm/min. En la pantalla digital se lee la fuerza requerida para romper la película y se divide por el espesor de la película y el diámetro de la probeta obteniéndose la resistencia a la perforación en kg.cm/cm³.

La temperatura de iniciación del termosellado se define como la temperatura mínima para una fuerza de la unión de 0,4 kg/cm. El ensayo de termosellado se realiza usando películas extrudidas de una sola capa de 50 µm de espesor fabricadas a partir de las mezclas de polímeros descritas en la figura 7. Las uniones ensayadas para los datos de las figuras 7 y 8 son de 25,4 mm de longitud. El ensayo se realiza en un medidor de termosellado disponible de Topwave Corporation, usando un tiempo de permanencia de 0,5 segundos con una presión de la barra de sellado de 0,28 MPa. Las uniones se hacen a incrementos de 10°C en el intervalo de 100 a 150°C doblando la película y uniéndola sobre sí misma. Como se ha indicado, las uniones son de 25,4 mm de longitud. Las uniones así formadas se despegan 24 horas después de haber sido formadas, usando un tensiómetro Instron a una velocidad de cruceta de 51 cm/min. La carga máxima es la carga máxima (fuerza de la unión) (kg) medida para una temperatura dada de termosellado. Como las uniones ensayadas son de 25,4 mm de longitud, los valores de la fuerza de la unión indicados en la figura 7 (kg) son equivalentes a kg/m.

La temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente se define como la temperatura mínima de unión por pegajosidad requerida para desarrollar una fuerza de la unión por pegajosidad en caliente de un (1) newton/centímetro. El ensayo de pegajosidad en caliente se realiza también usando las estructuras laminares antes descritas y un medidor de pegajosidad en caliente Topwave regulado a un tiempo de permanencia de 0,5 segundos, tiempo de espera de 0,2 segundos y presión de la barra de sellado de 0,28 MPa. Las uniones por pegajosidad en caliente se hacen a incrementos de 10°C en un intervalo de 100 a 170°C doblando la estructura laminar y uniéndola en caliente sobre sí misma. Como se ha discutido anteriormente, las uniones ensayadas son de 25,4 mm de longitud. La velocidad de despegado aplicada a las uniones por pegajosidad en caliente así formadas es de 150 mm/s. El aparato medidor tira de la unión inmediatamente después de una espera de 0,2 segundos. La fuerza de la unión por pegajosidad en caliente es la fuerza máxima medida para una temperatura de unión dada. La fuerza final de la unión por pegajosidad en caliente se toma como la fuerza máxima en newtons (N) conseguida en el intervalo de temperatura de 100-170°C para las películas de la figura 8. Como las uniones ensayadas son de 25,4 mm de longitud, los valores de la pegajosidad en caliente indicados en la figura 8 en newtons (N) son equivalentes a N/mm.

La resistencia al estiramiento (% de deformación) se midió de acuerdo con ASTM D-882 (módulo secante al 2%) con las siguientes excepciones al procedimiento: (a) se usó una velocidad de la cruceta de 20 mm/min en lugar de la velocidad de 25 mm/min especificada en el procedimiento, (b) distancia entre las mordazas de sujeción de 101,6 mm en lugar de los 254 mm especificados en el procedimiento y (c) alargamiento de la muestra del 10% en lugar del 2% especificado en el procedimiento. En todas las muestras, se calculó el porcentaje de deformación para una fuerza especificada de 9 MPa.

Resina de polipropileno base

El polipropileno base usado para fabricar un copolímero de impacto de polipropileno modificado (en lo sucesivo "MICP") usado en todos los ejemplos siguientes son gránulos de polipropileno isotáctico disponible de The Dow Chemical Company bajo la designación DC111. DC111 es un copolímero de impacto de propileno con 7-9 por ciento en peso de unidades repetitivas derivadas de etileno, que tiene un índice de fluidez en estado fundido (MFR) de 0,68 g/10 min y una resistencia en estado fundido de aproximadamente 12 cN.

Preparación de DPO-BSA (agente de acoplamiento)

Se prepara la 4,4'-oxidibencenosulfonilazida (denominada en lo sucesivo "DPO-BSA" o "agente de acoplamiento DPO-BSA") usada en los experimentos de las figuras 1 a 4 por reacción de azida sódica con el correspondiente cloruro de sulfonilo disponible comercialmente. Se añade una solución acuosa de azida sódica a una solución acetónica de cloruro de sulfonilo y se aísla el producto precipitando con un exceso de agua.

Preparación de la mezcla madre de concentrado de DPO-BSA

Se alimentan por separado 23,75 kg/h de AFFINITY® EG-8200 (plastómero de polietileno basado en 1-octeno, que tiene un MI de 5 g/10 min y una densidad de 0,87 g/cm³; disponible comercialmente de The Dow Chemical Company) y 1,25 kg/h de DPO-BSA a una extrusora de doble tornillo, modelo ZSK-30, fabricada por Werner & Pfleiderer. La extrusora tiene una boca de entrada/alimentación y 5 zonas adicionales después de la entrada. En la tabla siguiente se muestra el perfil de temperatura de la extrusora. Estas temperaturas, excepto la temperatura del fundido, son temperaturas del tambor de la extrusora. La mezcla fundida extrudida resultante de EG-8200 y DPO-BSA pasa a través de una boquilla situada a la salida de la zona 5 y después a través de un baño de agua de refrigeración (temperatura del agua 20°C) antes de ser granulada. La mezcla madre resultante de concentrado de DPO-BSA contiene 5 por ciento en peso de BSA.

Temperatura de la boca de alimentación	Temperatura ambiente
Temperatura de la zona 1 (°C)	100
Temperatura de la zona 2 (°C)	100
Temperatura de la zona 3 (°C)	100
Temperatura de la zona 4 (°C)	100
Temperatura de la zona 5/boquilla (°C)	120
Temperatura del fundido (°C)	114
Momento de la extrusora (%)	60
Velocidad de la extrusora (rpm)	170
Presión de la boquilla (MPa)	13,3
Velocidad de producción (kg/h)	249

Preparación del copolímero de impacto de polipropileno modificado (MICP)

El copolímero de impacto de polipropileno modificado (en lo sucesivo "MICP") usado para conseguir los datos de las figuras 1 a 4 se produce como sigue (el MICP de los otros ejemplos se produce usando procedimientos similares). Se alimentaron 703,2 kg/h de DC111 a una extrusora de 92 mm de doble tornillo, modelo ZSK-92, fabricada por Werner & Pfleiderer, usando una entrada individual de alimentación.

Primero se mezclaron en una mezcladora la mezcla madre de concentrado de DPO-BSA y el DC111, con una relación ponderal de DC111 a DPO-BSA de 95,93:4,07. Esta mezcla se alimentó después a la misma extrusora de 92 mm de doble tornillo que el DC111 a través de otra entrada individual de alimentación a una velocidad de 55,9 kg/h. La velocidad de alimentación de DC111/DPO-BSA se ajustó para introducir 150 ppm de DPO-BSA, basado en el peso total de los polímeros presentes. Se añadió una carga de aditivo por una tercera entrada de alimentación. La carga de aditivo incluía un estabilizador fenólico disponible de Ciba Specialty Chemicals Company bajo el nombre comercial IRGANOX 1010, un estabilizador del tipo de fosfitos disponible de Ciba Specialty Chemicals Company bajo el nombre comercial IRGAFOS 168, estearato cálcico y monoestearato de glicerol. La velocidad de alimentación de los aditivos se ajustó para que la resina de polímero modificado resultante tuviera aproximadamente 0,05% en peso de estearato cálcico, aproximadamente 0,06% en peso de IRGANOX 1010, aproximadamente 0,04% en peso de IRGAFOS 168 y aproximadamente 0,04% en peso de monoestearato de glicerol.

La boca de alimentación de la extrusora se purgó con nitrógeno para reducir el nivel de oxígeno en la extrusora. El perfil de temperatura a lo largo de la extrusora de doble tornillo desde la entrada hacia la salida fue 200, 195, 180, 245, 245, 240, 240, 242, 242 y 253°C. Las temperaturas citadas son temperaturas del tambor de la extrusora. La boquilla situada a la salida de la última zona tenía una temperatura de 250-270°C para asegurar la reacción completa del BSA y el polímero de propileno. El polímero extrudido fundido resultante salió por la boquilla y después se granuló. El material de resina acoplada resultante se denomina en la presente memoria MICP (MFR 0,35 g/10 min; densidad 0,900 g/cm³; resistencia en estado fundido 71 cN; contenido de etileno aproximadamente 7-9 por ciento en peso).

Resinas de polímeros

A continuación se describen las resinas usadas en los ejemplos.

1. Dowlex® 2045A: resina de LLDPE que comprende un comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible de The Dow Chemical Company. Densidad 0,920 g/cm³, MI 1 g/10 min, MWD 3,7.

2. MICP: copolímero de impacto modificado con bis(sulfonilazida), fabricado como se ha descrito en el apartado anterior.

3. XU 61528.20: resina de LLDPE fabricada con comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible de The Dow Chemical Company. Densidad 0,920 g/cm³, MI 0,5 g/10 min, MWD 3,7.

4. LDPE 611: resina preparada usando un proceso en solución, a alta presión, con radicales libres, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,924 g/cm³, MI 0,88 g/10 min.

5. Attane 4201: resina de LLDPE fabricada con comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,912 g/cm³, MI 1 g/10 min, MWD 3,7.

6. Dowlex® 2049AC: resina de LLDPE fabricada con comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,926 g/cm³, MI 1 g/10 min, MWD 3,7.

7. Dowlex® 2042A: resina de LLDPE fabricada con comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,930 g/cm³, MI 1 g/10 min, MWD 3,7.

8. Dowlex® 2038: resina de LLDPE fabricada con comonomero de 1-octeno, preparada usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta y un proceso de polimerización en solución, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,935 g/cm³, MI 1 g/10 min, MWD 3,7.

9. Affinity 1140: copolímero sustancialmente lineal de etileno/1-octeno, preparado usando un catalizador de geometría forzada y un proceso de polimerización en solución, disponible de The Dow Chemical Company. Densidad 0,8965 g/cm³, MI 1,6 g/10 min, MWD 2,4.

10. Mezcla de polietileno A: mezcla obtenida en reactor y compuesta de: (a) 39% en peso de un copolímero sustancialmente lineal de etileno/1-octeno, que tiene un MI de 0,3 g/10 min y una densidad de 0,902 g/cm³, preparado usando un catalizador de geometría forzada y un proceso en solución; y (b) 62% en peso de un LLDPE de etileno/1-octeno obtenido por un proceso en solución con un catalizador Ziegler-Natta y que tiene un MI de 1,7 g/10 min y una densidad de 0,925 g/cm³. Esta mezcla tiene un MI de 1 g/10 min y una densidad de 0,916 g/cm³.

11. LDPE 132I: resina preparada usando un proceso en solución, a alta presión, con radicales libres, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company. Densidad 0,9210 g/cm³, MI 0,22 g/10 min.

30 *Tenacidad de la película*

1. Soplado de la película en una línea Egan a 11,34 kg/h

Se prepararon mezclas de Dowlex/MICP mezclando la resina MICP con Dowlex 2045A con porcentajes en peso de 15, 30 y 50% de MICP. A continuación se describe cómo realizar la mezcla de resina Dowlex 2045A/MICP.

Se colocaron 15,45 kg de Dowlex 2045A y 2,73 kg de MICP en un cilindro de plástico que se cubrió con una cubierta de plástico. Después se cerró herméticamente este cilindro y se cargó en una mezcladora giratoria que se hizo girar durante por lo menos 45 minutos para asegurar un buen mezclado.

Todas las mezclas de Dowlex 2045A/MICP se prepararon usando procedimientos similares, excepto que la relación de Dowlex 2045A a MICP fue diferente.

Las mezclas resultantes se alimentaron a una línea de películas sopladas Egan, modelo B00G345, disponible de Egan Corporation. Durante el soplado de la película, la línea Egan estaba equipada con un tornillo de 5,08 cm de diámetro y una boquilla que tenía 15,24 cm de diámetro y 1.750 μm de abertura. La extrusora tenía una longitud de 152,4 cm y una relación L/D (longitud a diámetro) de 30. El perfil de temperatura utilizado fue 212,8, 215,6, 218,3, 221,1, 223,9, 226,7 y 226,7°C desde la parte posterior hacia la parte delantera de la extrusora y la temperatura de la boquilla fue 237,8°C. La relación de soplado fue 2,5 y la velocidad de producción 11,3 kg/h. La altura de la línea de escarchado fue aproximadamente 25,4 cm. La película resultante tenía un espesor de 50 μm. En todas las películas fabricadas con las mezclas de Dowlex 2045A/MICP se midió la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal, la resistencia al impacto por el método de caída del dardo y la resistencia a la perforación y los valores obtenidos se muestran en las figuras 1-4 respectivamente.

Con fines comparativos se produjeron películas sopladas en la misma línea Egan y bajo condiciones similares a partir de diversos copolímeros de etileno/1-octeno (Dowlex 2045A, Dowlex 2049AC, Dowlex 2042A, Dowlex 2038 y Attane 4201) que tenían módulos secantes en un intervalo similar al de las mezclas de Dowlex 2045A/MICP. En todas estas películas se midió la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal y en la dirección transversal, la resistencia al impacto por el método de caída del dardo y la resistencia a la perforación y los resultados también se muestran en las figuras 1-4 respectivamente.

Como se muestra en la figura 1, la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal es mayor en una película de 50 μm soplada a partir de las mezclas de la invención que contienen 15 y 30% de MICP que en una película de 50 μm soplada a partir de una resina LLDPE de etileno/1-octeno que tiene el mismo módulo secante al 2% en la dirección longitudinal. Igualmente, la figura 2 muestra que la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección transversal es mayor en una película de 50 μm soplada a partir de las mezclas de la invención que contienen 15 y 30% de MICP que en una película de 50 μm soplada a partir de una resina LLDPE de etileno/1-octeno que tiene el mismo módulo secante al 2% en la dirección transversal. Adicionalmente, la resistencia a la perforación, mostrada

en la figura 4, es mayor en una película de 50 μm soplada a partir de las mezclas de la invención que contienen 15 y 30% de MICP que en una película de 50 μm soplada a partir de una resina LLDPE de etileno/1-octeno que tiene el mismo módulo secante al 2% en la dirección longitudinal. Los solicitantes creen que si se extrapolan lo necesario las líneas de tendencia de la figuras 1-4, las ventajas antes mencionadas serían mínimas o inexistentes para una mezcla 5 50:50 de Dowlex 2045A y MICP. La longitud de las cadenas de los comonomeros de α -olefina afecta a las propiedades mecánicas de la película de copolímeros de etileno, especialmente a valores bajos del módulo. En particular, copolímeros de etileno que comprenden comonomeros de α -olefina de cadena más larga tendrán propiedades mejores que copolímeros que comprenden comonomeros de α -olefina de cadena más corta. Como tales, las comparaciones de las propiedades mecánicas de la mezcla son sólo válidas frente a polietilenos que comprenden el mismo comonomero 10 que el polímero de etileno usado en la mezcla de la invención. Si están presentes polímeros de etileno que tienen más de un tipo de comonomero (o que se han fabricado con más de un tipo de catalizador o proceso), la mezcla de PE/PP de la presente invención proporcionará mejores propiedades de tenacidad que un polietileno comparable (comparable al componente polietileno de la fase rica en etileno siempre que el polietileno constituya por lo menos el 60% de la fase rica en etileno) que tenga un módulo secante al 2% equivalente al de la mezcla de PE/PP. Por conveniencia, las 15 propiedades de tenacidad de la mezcla de PE/PP de la presente invención se pueden comparar con las propiedades de tenacidad de un polímero de etileno que tenga el mismo comonomero que el polímero de etileno que constituye la mayor parte de la fase rica en PE y que tenga un módulo secante al 2% equivalente al de la mezcla de PE/PP. Adicionalmente, cuando se comparan las propiedades de tenacidad de un polietileno con otro, es importante que los polietilenos tengan aproximadamente el mismo MI, típicamente dentro de un 25% entre sí. Los expertos en la técnica 20 deben reconocer que el porcentaje en moles de comonomero será diferente en polímeros de etileno que tienen módulos diferentes.

Ejemplos 1-3 y muestras comparativas A-C

Además, en otra comparación, se prepararon dos mezclas de polímeros con MICP y Dowlex 2045A con relaciones ponderales de MICP:Dowlex 2045A de 35:65 y 65:35 respectivamente. El MICP se preparó de una manera similar a la usada para las figuras 1 a 4. Se fabricaron películas a partir de estas mezclas en una línea de películas sopladadas compuesta de una extrusora Gloucester de 63,5 cm de diámetro y una relación L/D (longitud a diámetro) de 30:1, equipada con un mandril helicoidal de 63,5 cm de diámetro y una boquilla para la película soplada. La abertura de la 30 boquilla era 177,8 μm , la altura de la línea de escarchado 889 mm y la velocidad de producción 68,2 kg/h. El perfil de temperatura utilizado fue 210, 212,8, 212,8, 212,8 y 212,8°C desde la parte posterior hacia la parte delantera de la extrusora. La temperatura del adaptador fue 248,9°C, la temperatura de la boquilla 248,9°C y la temperatura del fundido 260°C. Se usó un anillo de aire de dos bordes para enfriar y estabilizar la película durante la extrusión. La película fue sacada y bobinada en un equipo convencional de película soplada de polietileno, diseñado y fabricado por 35 Gloucester Engineering. El espesor deseado de la película fue 50 μm a tres relaciones de soplado de 1,5, 2,5 y 3,5 respectivamente. Se midió el espesor, resistencia al impacto por el método de caída del dardo y resistencia al desgarro y los resultados se muestran en la tabla 1.

Los resultados mostrados en la tabla 1 no son directamente comparables con los resultados mostrados en las figuras 40 1-4 debido a las diferencias en las condiciones de fabricación de las películas. Para ser directamente comparables, las películas deben ser fabricadas bajo aproximadamente las mismas condiciones. Para ser directamente comparables, no es necesario que todas las condiciones mencionadas a continuación sean exactamente iguales para cada muestra de película. Sin embargo, para ser directamente comparables, es necesario que, para cada condición, la variación entre las muestras de las películas sea suficientemente pequeña y que bastantes de las condiciones individuales sean suficientemente próximas para que los expertos en la técnica puedan considerar que las condiciones bajo las que se producen 45 las películas sean directamente comparables. Como mínimo, las siguientes condiciones deben ser aproximadamente iguales: línea usada para soplar las películas, relación de soplado, espesor de las películas, abertura de la boquilla, velocidad de producción y diámetro de la boquilla para la producción de las películas que se han de comparar. Preferiblemente, el perfil de temperatura, tipo de boquilla, tipo de tornillo y enfriamiento rápido también deben ser iguales 50 o aproximadamente iguales para las diferentes resinas que se están ensayando.

Como se muestra en la tabla 1, las películas fabricadas a partir de las mezclas de la invención (ejemplos 1-3) tienen propiedades mecánicas notablemente superiores que las películas fabricadas a partir de las muestras comparativas (ejemplos comparativos A-C) que contienen más de 50% de MICP. Por ejemplo, la resistencia al impacto de las 55 muestras comparativas fue sólo 13-32% de la resistencia al impacto del ejemplo de la invención fabricado con la misma relación de soplado. Igualmente, la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal de las muestras comparativas fue sólo 13-23% de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal del ejemplo de la invención fabricado con la misma relación de soplado. También, la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección transversal de las muestras comparativas fue sólo 28-37% de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección 60 transversal del ejemplo de la invención fabricado con la misma relación de soplado. Adicionalmente, se ve el mismo efecto, en menor extensión, en los valores de la energía de rotura y de la resistencia a la perforación en los que los valores de las muestras comparativas fueron sólo 70-88% y 71-88%, respectivamente, de los correspondientes valores del ejemplo de la invención fabricado con la misma relación de soplado. Se espera una disminución en las propiedades mecánicas de las muestras comparativas debido a que el módulo secante de las muestras comparativas es mayor que 65 el de los ejemplos de la invención. Sin embargo, la disminución de las propiedades mecánicas es mayor que el que se podría esperar por el simple incremento del módulo secante y puede ser indicativo de la incompatibilidad intrínseca del polipropileno y el polietileno.

Tabla 1: Propiedades de las películas

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. A	Ej. comp. B	Ej. comp. C
Composición						
MICP (PP) (%)	35	35	35	65	65	65
Dowlex 2045A (LLDPE) (%)	65	65	65	35	35	35
Relación de soplado	1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
Esesor medio						
Dirección longitudinal (μm)	50	50	50	46	48	46
Dirección transversal (μm)	50	50	50	46	50	50
Resistencia al impacto (caída del dardo; método A) (g)	276	276	286	36	64	92
Resistencia media al desgarro Elmendorf (tipo B)						
Dirección longitudinal (g)	260	270	243	33	58	55
Dirección transversal (g)	612	579	538	188	212	151
Módulo secante medio						
1% - Dirección longitudinal (MPa)	580	530	540	736	731	697
1% - Dirección transversal (MPa)	458	497	502	749	596	645
2% - Dirección longitudinal (MPa)	463	437	448	593	566	550
2% - Dirección transversal (MPa)	379	397	421	586	502	507
Resistencia a la perforación						
Energía media de rotura (kg.m)	71	85	83	50	63	73
Resistencia media a la perforación (kN/m^2)	129.940	152.190	150.410	94.340	108.580	131.720

Ejemplo 4 y muestra comparativa D

En otra comparación, se preparó una mezcla de polímeros (ejemplo 4) mezclando 25% en peso de MICP y 75% en peso de LLDPE XU 61528.20. Se preparó una muestra comparativa (ejemplo comparativo D) mezclando 93% en peso de XU 61528.20 y 7% en peso de LDPE 611. Se soplaron películas a partir de estas mezclas bajo parámetros de fabricación similares a los de los ejemplos 1-3 excepto que se usó una velocidad de producción de 54,5 kg/h. Se midieron las propiedades de las películas y los resultados se indican en la tabla 2.

Como se muestra en la tabla 2, la película de la invención (ejemplo 4) representa una mejora sustancial con respecto a una mezcla típica de LLDPE/LDPE (ejemplo comparativo D). En particular, el módulo de la muestra del ejemplo 4 en la dirección longitudinal y en la dirección transversal es 24 y 35%, respectivamente, mayor que los correspondientes módulos de la muestra del ejemplo comparativo D pero las propiedades mecánicas de la muestra del ejemplo 4 son equivalentes a las propiedades de la muestra del ejemplo comparativo D.

TABLA 2

Mezclas ricas en LLDPE con PP de reología modificada comparadas con mezclas de LLDPE/LDPE

	Ej. comp. D	Ej. 4
Composición		
XU 61528.20 (%)	93	75
MICP (%)		25
LD 611 (%)	7	
Parámetros operativos		
Contrapresión (MPa)	34,2	28,6
Relación de soplado	2,68	2,3
Propiedades de las películas		
Resistencia al impacto (caída del dardo; método A) (g)	333	372
Espesor medio en la dirección longitudinal (μm)	16,8	16,8
Resistencia al desgarro Elmendorf (MD) (g/μm)	9,4	8,9
Espesor medio en la dirección transversal (μm)	16,8	15,8
Resistencia al desgarro (CM) (g/μm)	24,9	24,1
Módulo secante al 2% (MD) (MPa)	205,7	254,4
Módulo secante al 2% (CD) (MPa)	228,7	310,8
Resistencia a la tracción (MD) (MPa)	44,9	32,4
Resistencia a la tracción (CD) (MPa)	60,8	68,0
Resistencia media a la perforación (kN/m ²)	222.500	195.800

Como se ha discutido antes, las mezclas de la presente invención proporcionan resistencia al desgarro y al impacto mejores que copolímeros de polietileno que tienen módulo equivalente y preparados a partir del mismo comonomero que el copolímero de polietileno contenido en la mezcla de la invención. Las mezclas de la presente invención pueden proporcionar resistencia al desgarro y al impacto similares pero mejor módulo. Adicionalmente, como se ha discutido antes, los polipropilenos modificados usados en las mezclas de la invención proporcionan mejor aptitud de procesamiento de las mezclas. Esta mejor aptitud de procesamiento permite conformar artículos a partir de las mezclas con condiciones de procesamiento más amplias y/o mejoran la producción máxima con la que las mezclas se pueden convertir en artículos.

Ejemplo 5 y muestra comparativa E

La tabla 3 muestra una comparación de la aptitud de procesamiento de una mezcla que contiene un polipropileno no modificado y un polietileno con respecto a una mezcla que contiene un polipropileno modificado (como el usado en

la presente invención) y un polietileno. La mezcla del ejemplo 5 se preparó mezclando 35% en peso de MICP con 65% en peso de Dowlex 2045A. La mezcla comparativa (ejemplo comparativo E) que contenía DC111 y Dowlex 2045A en una relación ponderal de 35:63, respectivamente, se preparó de una manera similar. Se soplaron películas a partir de estas mezclas bajo condiciones similares a las de las mezclas de los ejemplos 1-3 y de las muestras comparativas A-C. Como se puede ver en la tabla 3, la mezcla de la invención (ejemplo 5) se podía procesar fácilmente en la línea de películas mientras que la muestra del ejemplo comparativo E no se pudo procesar en una película bajo condiciones comparables.

TABLA 3

	Velocidad de producción (kg/h)	Espesor de la película (μm)	Descripción del proceso
Ej. comp. E	No se pudo producir la muestra (20,3 μm) por problemas de estabilidad		
Ejemplo 5	66,7	20,3	Muy bueno

En ensayos adicionales, las mezclas del ejemplo comparativo E y del ejemplo 5 se conformaron en películas de 50 μm usando un línea de películas sopladas similar a la línea usada para generar los datos de la tabla 1. En estos ensayos se variaron las condiciones de procesamiento para determinar la producción máxima para cada mezcla. Con el equipo usado en esta comparación, la producción máxima para la mezcla del ejemplo 5 fue 118,4 kg/h, creyéndose que la velocidad de producción está limitada por la cantidad de aire de refrigeración (enfriamiento rápido) disponible en la línea de películas. Se cree que se podrían conseguir velocidades de producción aún mayores con la mezcla del ejemplo 5 si se pudiera proporcionar aire adicional de refrigeración. En comparación, la producción máxima para la mezcla del ejemplo comparativo E fue 93,4 kg/h, creyéndose que la velocidad de producción está limitada por la estabilidad de la burbuja formada durante el proceso. Por lo tanto, se puede ver que la mezcla del ejemplo 5 se procesa mucho más fácilmente a velocidades de producción más altas que la mezcla del ejemplo comparativo E.

Contracción térmica

Se preparó una mezcla de la invención mezclando 35 por ciento en peso de MICP, basado en el peso total de la mezcla, con 65 por ciento en peso de Dowlex 2045A. Se soplaron películas a partir de esta mezcla de la invención y de una resina 100% de MICP. Las muestras de las películas sopladas se cortaron en cuadrados de 10,16 cm x 10,16 cm y se colocaron entre las dos mallas metálicas de un soporte. El soporte de mallas metálicas se sumergió después en un baño de aceite caliente a una temperatura predeterminada durante 30 segundos. Se midió la contracción en sentido longitudinal y en sentido transversal de acuerdo con ASTM D-2732. Los resultados del ensayo se muestran en las figuras 5 y 6 para la contracción en sentido longitudinal y en sentido transversal respectivamente.

Como se muestra en estas figuras, las películas formadas a partir de la mezcla de la invención con 35% de MICP tenían propiedades de contracción similares a las películas fabricadas de 100% de MICP con la misma relación de estirado. A temperaturas de ensayo por debajo de 160°C, se observa muy poca contracción en cualquiera de las películas, lo cual indica excelente estabilidad dimensional de las películas, incluso a temperaturas elevadas. A título comparativo, todos los polietilenos funden o se reblandecen a temperaturas por debajo de 130°C. A temperaturas de 170-185°C, las películas exhiben contracción alta en la dirección longitudinal y la contracción deseada en el intervalo de 10-30% en la dirección transversal. En películas para envases, es importante que las películas exhiban un grado alto de contracción (40-80%) en la dirección longitudinal y una contracción positiva de 10-30% en la dirección transversal. Las figuras también muestran que al incrementar la relación de estirado o el diámetro de la burbuja durante la fabricación se origina mayor contracción en la dirección transversal a una temperatura dada. Esto permite al fabricante de películas controlar la cantidad de contracción exhibida por la película controlando los parámetros de fabricación usados para fabricar la película.

Es inusual que películas ricas en LLDPE exhiban contracción significativa en la dirección transversal. Para la mayoría de las aplicaciones, tradicionalmente ha sido necesario añadir LDPE a la película de LLDPE para obtener una contracción en la dirección transversal en el intervalo de 10-30%. Este dato indica que se puede obtener la contracción deseada mezclando un polímero de propileno acoplado, preferiblemente un copolímero de impacto de polipropileno acoplado, en lugar de LDPE. La mezcla de la presente invención se puede procesar fácilmente y proporciona una película dimensionalmente estable hasta 140°C, preferiblemente hasta 150°C, más preferiblemente hasta 160°C, y que proporciona excelentes características de contracción a temperatura mayores.

Bloqueo

Se preparó una serie de mezclas de polímeros mezclando MICP con un LLDPE (Dowlex 2045A) con unos porcentajes en peso de MICP de 0, 15, 30, 50, 70, 85 y 100%, basados en el peso total de los polímeros combinados. Ninguna

ES 2 238 443 T3

de estas mezclas contenía aditivo antiadherente. Se soplaron películas a partir de estas mezclas en una línea Egan de películas sopladas. La línea de películas sopladas consistía en una extrusora de 50 mm de diámetro del tornillo y con una relación L/D de 30:1, equipada con una boquilla de 76 mm de diámetro y operando bajo condiciones similares para todas las mezclas de polímeros. La película se separó y bobinó en un equipo convencional para películas sopladas de polietileno, diseñado y fabricado por MacroEngineering. En cada muestra se determinó el bloqueo medio y los resultados se muestran en la tabla 4. El bloqueo se mide de acuerdo con la norma ASTM 3354. Como se muestra en la tabla 4, las mezclas de MICP y polietileno tenían un bloqueo medio menor que el polietileno solo. Estas mejores características de bloqueo reducirán la cantidad de agentes antiadherentes, como SiO₂, que se usan típicamente en algunas aplicaciones de las películas.

TABLA 4

Propiedades de las películas y datos de bloqueo Mezclas de LLDPE Dowlex 2045A y MICP

MICP (%)	Bloqueo
0	69,24
15	8,92
30	12,86
50	8,64
70	5,04
85	5,02
100	12,5

Ejemplos 6 a 9 y muestra comparativa F

Además, en otra comparación, se prepararon cuatro mezclas de polímeros con MICP y Affinity 1140 (ejemplo 6), Attane 4201 (ejemplo 7), mezcla de polietileno A (ejemplo 8) y Dowlex 2045A (ejemplo 9) con relaciones ponderales de MICP a polímero de polietileno de 35:65. El MICP se preparó de una manera similar a la usada para las figuras 1 a 4. Se fabricaron películas a partir de estas mezclas en una línea de películas sopladas consistente en una extrusora Gloucester de 63,5 mm de diámetro y con una relación L/D (longitud a diámetro) de 30:1, equipada con un mandril helicoidal de 52,4 mm de diámetro y una boquilla para la película soplada. La abertura de la boquilla era 1,778 μm, la altura de escarchado 889 mm y la velocidad de producción 68,2 kg/h. Las condiciones de procesamiento de las películas fueron similares a las usadas en los ejemplos 1-3 y en los ejemplos comparativos A-C. Se midió el espesor, resistencia al impacto por el método de caída del dardo, desgarró Elmendorf, módulo secante y resistencia a la perforación y los resultados se muestran en la tabla 5.

Los resultados mostrados en la tabla 5 no son directamente comparables con los mostrados en las figuras 1-4 debido a las diferencias de fabricación de las películas. Sin embargo, en la tabla 5 se puede ver que la mezcla de PE/PP que comprende la mezcla de polietileno A proporciona una combinación de valores del módulo, resistencia al desgarró y resistencia a la perforación superiores a los de mezclas compuestas de sólo un polietileno. Adicionalmente se puede ver en la tabla 5 que la mezcla de PE/PP que contiene la mezcla de polietileno A tiene un módulo secante al 2% medido en la dirección longitudinal que es por lo menos dos veces el de la mezcla de polietileno A medido en la dirección longitudinal y exhibe equilibrio de propiedades mecánicas.

Tabla 5

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. comp. F
Componente 1	MICP	MICP	MICP	MICP	Mezcla de PP A
Porcentaje de componente 1 (%)	35	35	35	35	100
Componente 2	Affinity 1140	Attane 4201	Mezcla de PP A	Dowlex 2045	
Porcentaje de componente 2 (%)	65	65	65	65	
Espesor de la película (µm)	50	50	50	50	50
Resistencia al impacto (caída del dardo; método A) (g)	454	354	430	276	>850
Resistencia media al desgarro Elmendorf (tipo B)					
Dirección longitudinal (g)	464	366	468	270	825
Dirección transversal (g)	367	633	581	579	1.014
Módulo secante al 2%					
Dirección longitudinal (MPa)	252,2	366,7	408,1	437,3	168,4
Dirección transversal (MPa)	208,5	321,1	341,3	396,6	194,1
Resistencia a la perforación (kN/m ²)	216.270	144.180	154.860	152.190	297.260
Relación de soplado	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Velocidad de producción (kg/h)	68	68	68	68	68

ES 2 238 443 T3

Termosellado y pegajosidad en caliente (figuras 7 y 8)

Se prepararon mezclas de Dowlex/MICP mezclando la resina de MICP con Dowlex 2045A con porcentajes en peso de 15, 25, 35 y 45% de MICP. Adicionalmente se preparó una mezcla de 80 por ciento en peso de Dowlex 2045A y 20 por ciento en peso de LDPE 132I. Las resinas se mezclaron como se ha descrito para las figuras 1 a 4.

Las mezclas resultantes de resinas se alimentaron a una línea Egan de películas sopladas como la descrita para las figuras 1 a 4, operando con las condiciones descritas para las figuras 1 a 4. Se midió la carga máxima (fuerza de la unión) y la pegajosidad en caliente de las películas de acuerdo con los procedimientos antes descritos.

Como se muestra en la figura 7, las películas fabricadas a partir de mezclas con 15, 25 y 35% en peso de MICP se comportaron de modo similar a las películas fabricadas a partir de una mezcla 80/20 de Dowlex 2045A/LDPE 132I. También se puede ver en la figura 7 que las películas fabricadas a partir de mezclas que contienen 15 y 25% en peso de MICP exhibían eficazmente igual o mejor carga máxima a una temperatura igual o mayor que 120°C que la película fabricada a partir de la mezcla de Dowlex 2045A/LDPE 132I. También se puede ver en la figura 8 que las películas fabricadas a partir de mezclas con 15, 25 y 35% en peso de MICP tenían una temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente similar a la exhibida por la película fabricada a partir de la mezcla de Dowlex 2045A/LDPE 132I. Además, como se puede ver en la figura 8, todas las películas fabricadas a partir de mezclas de Dowlex 2045A/MICP exhibían mejor resistencia de pegajosidad en caliente a temperaturas iguales o mayores que 120°C que películas fabricadas a partir de la mezcla de Dowlex 2045A/LDPE 132I. Estas características sellantes hacen que las mezclas de Dowlex 2045A/MICP sean muy deseables para películas que requieran condiciones de llenado en caliente y/o temperatura alta de sellado.

Ejemplos 10 y 11 y muestra comparativa G

En otra comparación, se preparan mezclas de polímeros usando MICP y Dowlex 2045A con relaciones ponderales de MICP a Dowlex 2045A de 20:80 y 35:65 respectivamente. El MICP se prepara de una manera similar a la usada para las figuras 1 a 4. Como mezcla comparativa se prepara una mezcla de Dowlex 2045A y LDPE 132I con una relación ponderal de Dowlex 2045A a LDPE 132I de 85:15 (una mezcla que exhibe características de procesamiento similares a mezclas de MICP/Dowlex 2045 A y que se usa frecuentemente para aplicaciones de embalajes de compresión). Se fabrican películas a partir de estas mezclas en una línea de películas sopladas compuesta de una extrusora MacroEngineering de 63,5 mm de diámetro y con una relación L/D (longitud a diámetro) de 24:1, equipada con un tornillo barrera de MC y una boquilla de 152,4 mm para la película soplada. La abertura de la boquilla es 1.016 μm y la velocidad de producción 0,7 g/s.cm de diámetro de la boquilla. La película se sacó y bobinó en un equipo convencional de películas sopladas de polietileno, diseñado por MacroEngineering. El espesor de la película producida se indica en la tabla 6. La relación de soplado es 2,2 para todas las películas. Se midió la resistencia al impacto, rigidez (módulo secante al 2%), resistencia al estiramiento y resistencia al desgarro y los valores obtenidos se muestran en la tabla 6. Como se puede ver en la tabla 6, las películas fabricadas a partir de las mezclas de MICP/Dowlex 2045A proporcionan mejoras significativas de la resistencia al estiramiento con respecto a mezclas comparativas de Dowlex 2045A/LDPE 132I. Esto permite oportunidades significativas para reducir el espesor de películas usadas para aplicaciones como embalajes de compresión. Ejemplos de aplicaciones de embalajes de compresión son películas usadas para fabricar sacos, bolsas y/o otros envases diseñados para contener mercancías comprimidas, como aislantes térmicos, turba, forraje y otras mercancías compresibles. Adicionalmente, para un envase de espesor dado, se puede introducir más material en el envase sin comprometer la integridad del envase.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 6

	Ej. comp. G Mezcla 85/15 de Dowlex 2045A/LDPE 132I	Ejemplo 10 Mezcla 20/80 de MICP/Dowlex 2045A	Ejemplo 11 Mezcla 35/65 de MICP/Dowlex 2045A
Espesor de la película			
Espesor medio (µm)	104,1	78,7	71,1
Reducción de espesor (%)	-	24	32
Resistencia al impacto (ASTM D-1709, método A) (g)	413	566	345
Rigidez/apetud de fabricación (ASTM D-882)			
Módulo secante al 2% (dirección longitudinal) (kg)	59,0	75,8	92,5
Módulo secante al 2% (dirección transversal) (kg)	63,5	66,2	79,4
Incremento de la resistencia bajo carga (MD) (%)	-	28	57
Incremento de la resistencia bajo carga (CD) (%)	-	5	25
Resistencia al estiramiento			
Deformación a 9 MPa (dirección longitudinal) (%)	10	3	2
Deformación a 9 MPa (dirección transversal) (%)	8	4	2
Resistencia al desgarro Elmendorf (ASTM D-1922)			
Dirección longitudinal (g)	1.280	967	302

ES 2 238 443 T3

Figuras 9, 10 y 11

Se preparan mezclas de Dowlex/MICP mezclando la resina de MICP con Dowlex 2045A con los porcentajes en peso de 25, 30, 45 y 55% de MICP. La resina de MICP se prepara de una manera similar a la usada para las figuras 1 a 4 y las mezclas se conforman en películas usando el mismo equipo y procedimiento especificados para las mezclas descritas en las figuras 1 a 4. Sólo se muestran los valores de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección longitudinal porque estos valores limitan más el comportamiento de la película que los valores de la resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección transversal (que son mayores para películas sopladas fabricadas de acuerdo con el proceso descrito para la figura 9). Como se puede ver en las figuras 9, 10 y 11, el porcentaje en peso del polietileno debe ser mayor que 55%, preferiblemente mayor que 60%.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de una mezcla que comprende:

(a) por lo menos un copolímero de impacto de propileno que tiene una resistencia en estado fundido (medida a 190°C) de por lo menos 20 cN, comprendiendo el copolímero de impacto de propileno una mezcla heterofásica que tiene una fase continua de polipropileno y una fase elastómera dispersa, y

(b) más de 55% en peso, basado en el peso combinado de los componentes (a) y (b), de por lo menos un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,90-0,94 g/cm³ y un índice en estado fundido (medido de acuerdo con ASTM D-1238 a una temperatura de 190°C y bajo una carga de 2,16 kg) de por lo menos 0,1 g/10 min.

2. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un copolímero de impacto de propileno tiene una resistencia en estado fundido de por lo menos 40 cN.

3. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un copolímero de impacto de propileno tiene una resistencia en estado fundido de por lo menos 50 cN.

4. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un polímero de etileno constituye por lo menos 60% en peso de la mezcla.

5. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un polímero de etileno tiene una densidad de 0,905-0,925 g/cm³ y un índice en estado fundido de por lo menos 0,5 g/10 min.

6. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la película soplada fabricada a partir de la composición de la mezcla exhibe equilibrio de propiedades mecánicas.

7. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el por lo menos un copolímero de impacto de propileno comprende un copolímero de impacto de propileno acoplado obtenible por reacción de un copolímero de impacto de propileno con una bis(sulfonilazida) y el componente (b) constituye menos de 85% en peso de la mezcla.

8. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente (b) es un copolímero obtenible copolimerizando etileno y se prepara usando un comonomero seleccionado del grupo formado por 1-octeno, 1-hexeno, 1-butenio y mezclas de los mismos usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta.

9. La composición de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente (b) es un copolímero obtenible copolimerizando etileno y un comonomero seleccionado del grupo formado por 1-octeno, 1-hexeno y mezclas de los mismos usando un catalizador del tipo de Ziegler-Natta.

10. Una película que comprende una composición de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que (i) el módulo de la película fabricada a partir de la mezcla es mayor que el módulo de una película fabricada a partir del componente (b), y (ii) la película fabricada a partir de la composición tiene mejores propiedades de tenacidad, en comparación con una película formada de la misma manera a partir de una resina de un polímero de etileno comparable que tiene un módulo secante al 2% equivalente al de la composición y al del mismo comonomero (b), de por lo menos una de: resistencia al desgarro en la dirección longitudinal (MD) o en la dirección transversal (CD), medida por el método de desgarro Elmendorf (ASTM D-1922), o resistencia al impacto medida por el método de caída del dardo (ASTM D-1709) o por un método modificado del mismo en el que la altura desde la que cae el dardo se disminuye de 0,66 m a 0,27 m, o resistencia a la perforación.

FIGURA 1

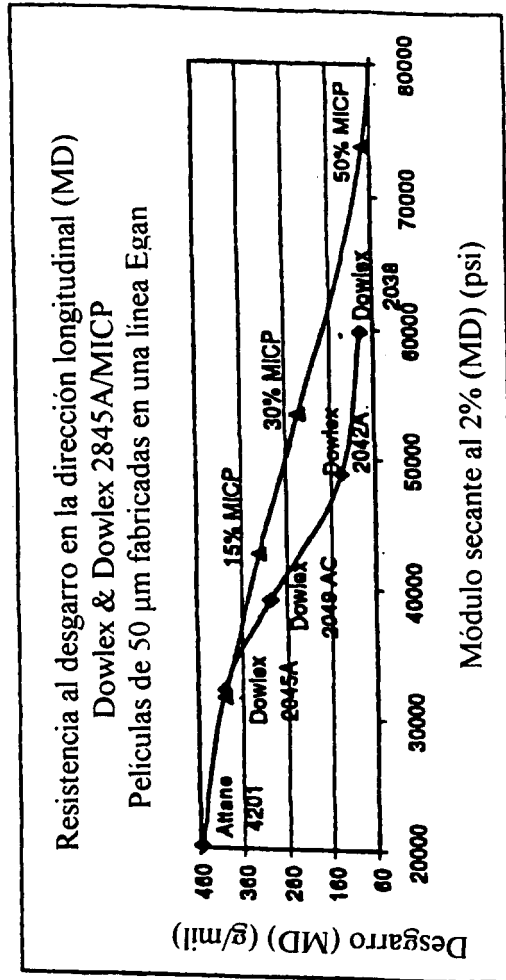


FIGURA 2

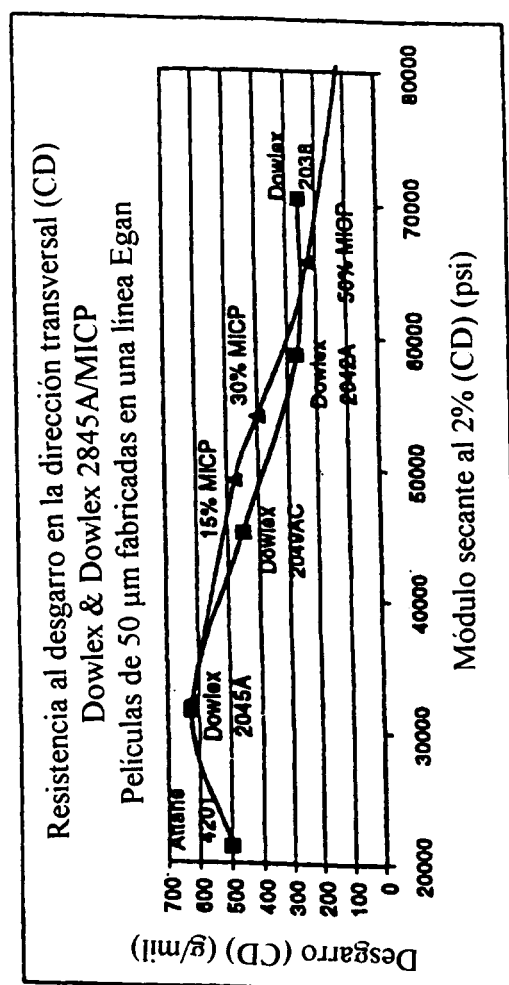


FIGURA 3

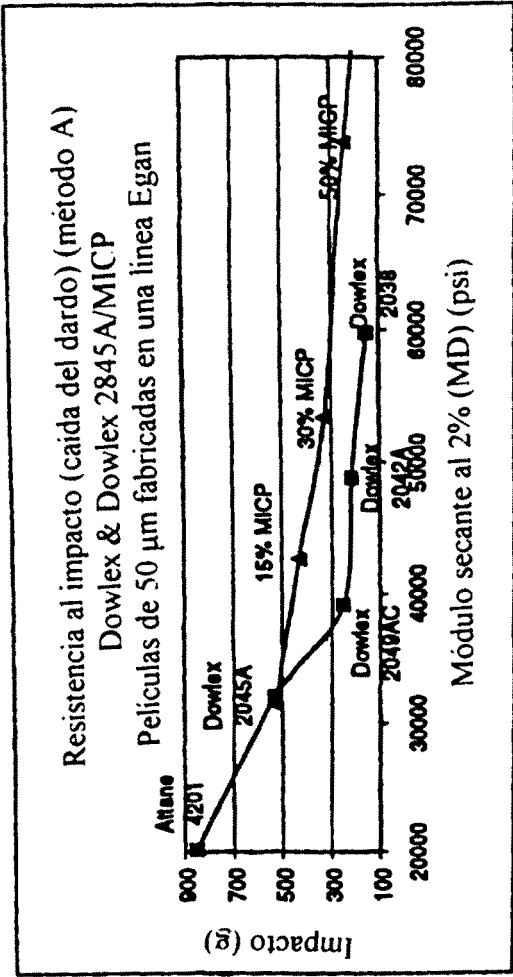


FIGURA 4

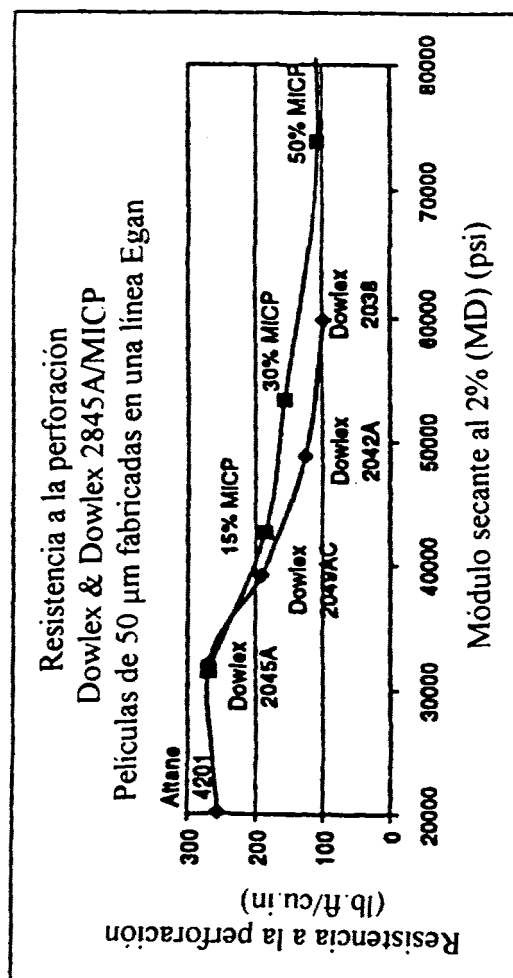


FIGURA 5

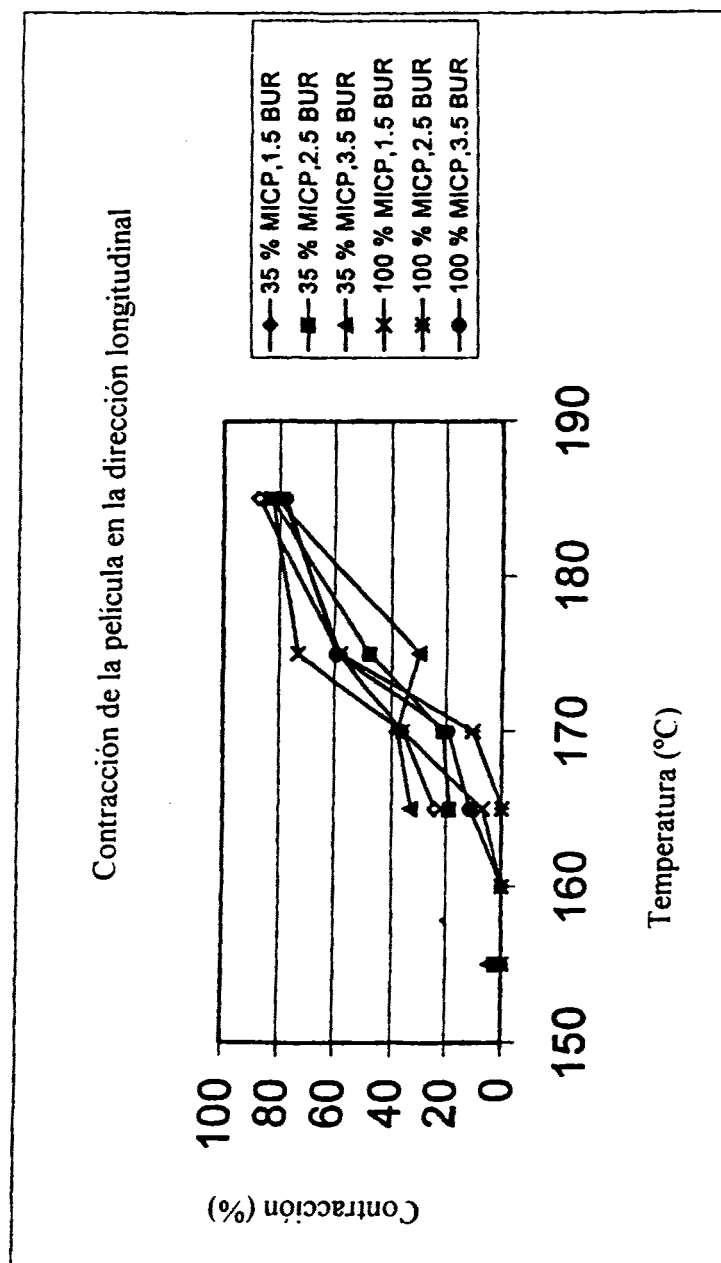


FIGURA 6

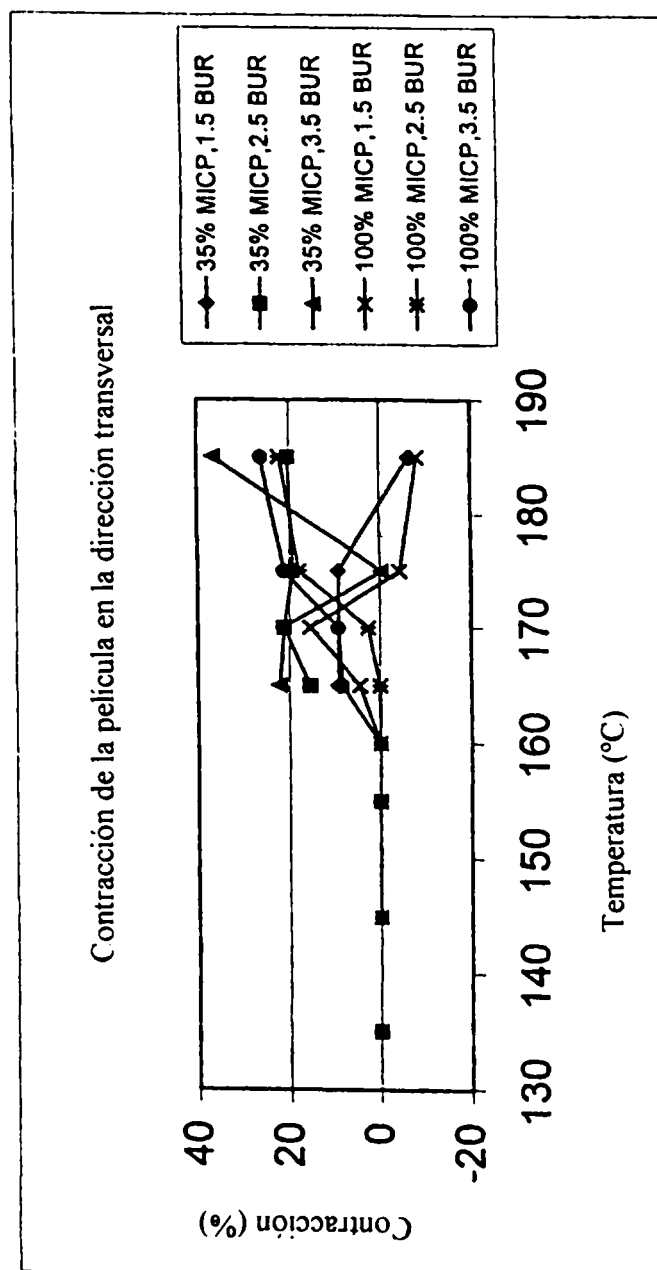


FIGURA 7

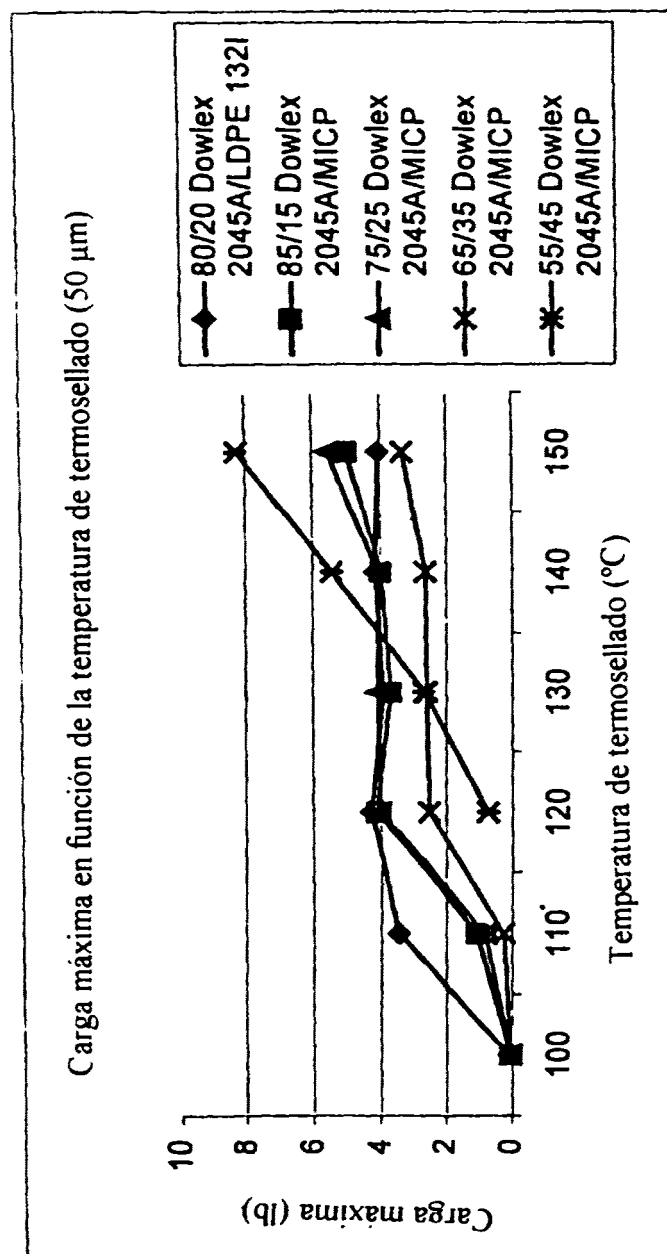


FIGURA 8

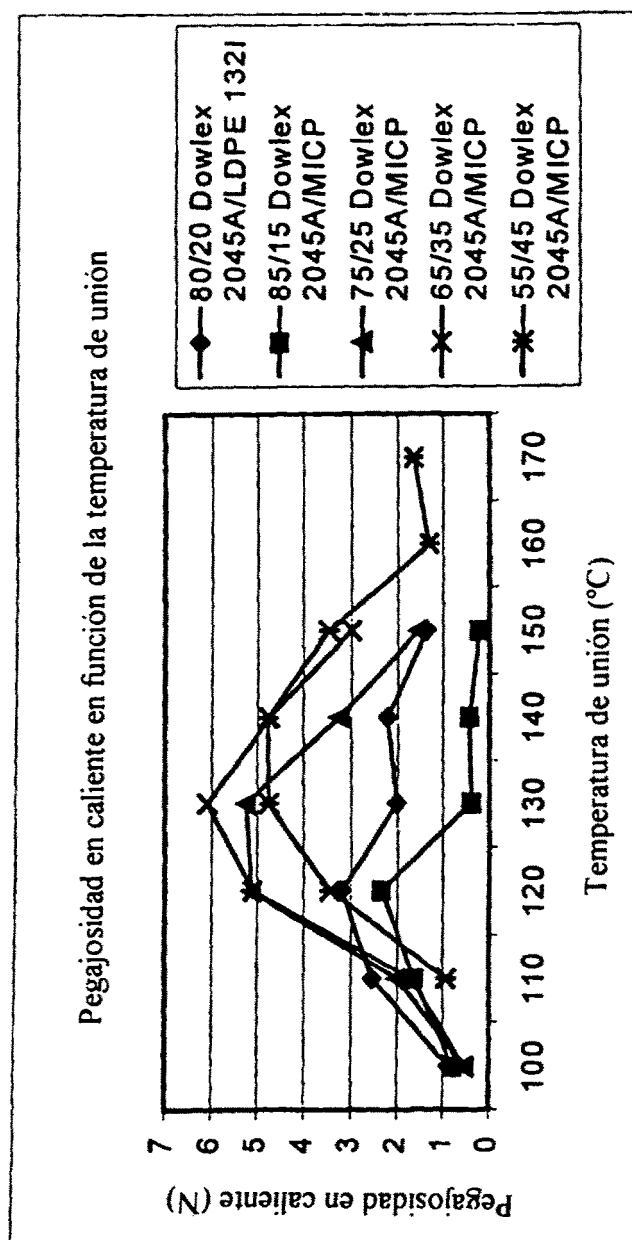


FIGURA 9

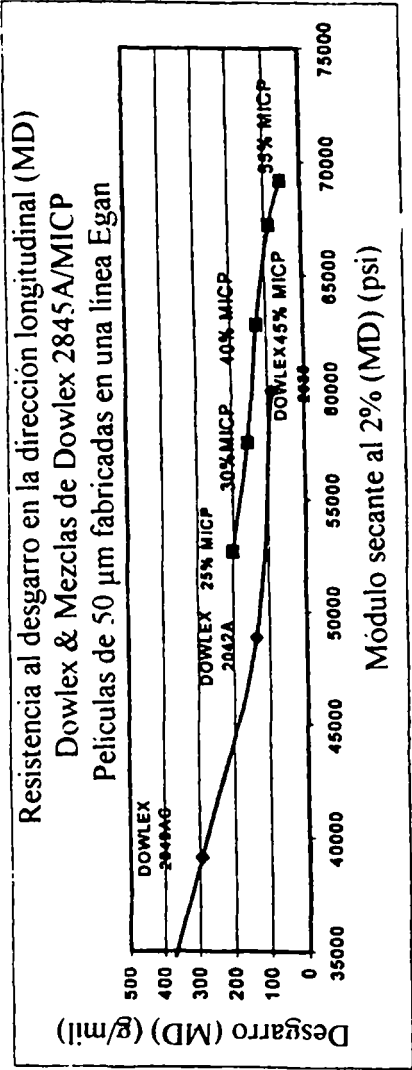


FIGURA 10

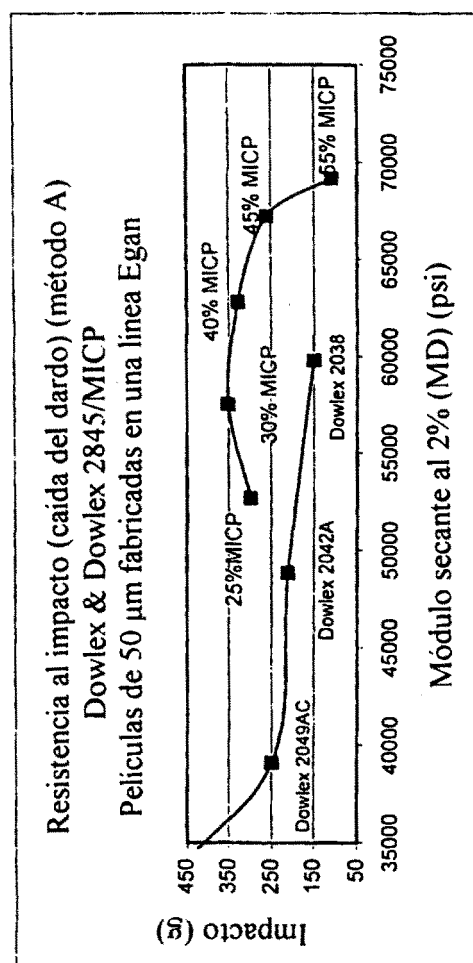


FIGURA 11

