

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 833**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04

(2006.01)

C08L 23/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05809791 .6**

96 Fecha de presentación: **11.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1812629**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

54 Título: **Cintas, fibras y filamentos estirados que comprenden una resina de polietileno multimodal**

30 Prioridad:
18.11.2004 GB 0425444

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2012

73 Titular/es:
INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV
SCHDELAAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE

72 Inventor/es:
LAMBERT, Yves-Julien;
FREDERICH, Andre y
DHEUR, Luc Marie Ghislain

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 385 833 T3

DESCRIPCIÓN

Cintas, fibras y filamentos estirados que comprenden una resina de polietileno multimodal

La presente invención se relaciona con cintas, fibras y filamentos hechos de una composición de polímero de etileno multimodal, y también se relaciona con un proceso para la fabricación de tal composición.

5 Las cintas, fibras y filamentos hechos de polietileno se fabrican actualmente a partir de composiciones monomodales tal como se describe por ejemplo en el documento US 4880691. Actualmente no existen productos de cinta/fibra bimodal o multimodal estirados. Esto se debe a que los diferentes bloques en un producto multimodal que no se pueden mezclar íntimamente y pueden tener diferentes características de estiramiento, conducen a inconsistencias durante el proceso de estiramiento. La presencia de geles, otra indicación de pobre homogeneidad en la resina, también puede provocar rotura durante estiramiento. Sin embargo encontramos que las cintas, fibras o filamentos hechos de polímeros de etileno multimodal pueden tener excelentes propiedades, que incluyen valores de tenacidad que pueden exceder aquellos de productos monomodales similares, mientras se mantiene un nivel similar de elongación residual.

15 De acuerdo con lo anterior, en un primer aspecto la invención proporciona una cinta, fibra o filamento estirado que comprende una resina de polietileno multimodal que tiene una densidad de por lo menos 940 kg/m³, un índice de fusión MI₅ de 0.05 a 5 g/10 min, y una distribución de peso molecular de menos de 40.

"Multimodal" significa una resina hecha en por lo menos dos reactores en serie y tiene por lo menos dos componentes de diferentes pesos moleculares y/o composiciones (es decir contenido de comonomero).

20 La cinta, fibra o filamento tiene una relación entre la viscosidad dinámica $\eta_{0.01}$, medido en Pa.s a 0.01 rad/s y 190° C, y la viscosidad dinámica η_{100} , medido en Pa.s a 100 rad/s y 190° C, expresado por la ecuación $\eta_{100} < x \cdot \eta_{0.01}^{0.55}$, en donde $x = 7.4$, preferiblemente 7.1, más preferiblemente 6.8.

25 Preferiblemente la cinta, fibra o filamento tiene un módulo de almacenamiento de material fundido G', medido a 190° C y una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 3000 Pa, de más de 710 Pa, preferiblemente más de 760 Pa, y una relación entre dicho módulo de almacenamiento de material fundido y el módulo de almacenamiento de material fundido en una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 500 Pa, expresado por la ecuación $G'(G''=3000) > 300 + 5.5 \cdot G'(G''=500)$, y preferiblemente la ecuación $G'(G''=3000) > 375 + 5.5 \cdot G'(G''=500)$.

Preferiblemente la cinta, fibra o filamento comprende:

30 - de 30 a 70 % en peso con base en el peso total de la composición de una fracción de polímero de etileno (A) que tiene un índice de fusión MI₂ de por lo menos 1 g/10 min y una densidad de por lo menos 950 kg/m³, dicho polímero de etileno contiene opcionalmente hasta 3 % en peso de por lo menos una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono; y

35 - de 30 a 70 % en peso con base en el peso total de la composición de una fracción de polímero de etileno (B) que comprende etileno y opcionalmente hasta 10 % en peso de por lo menos una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y que tiene un índice de fusión MI₅ de 0.001 a 1 g/10 min. Se prefiere que la fracción de polímero de etileno (B) contenga etileno y una olefina alfa que contenga de 4 a 10 átomos de carbono, y tenga una densidad de no más de 950 kg/m³.

40 Para los propósitos de la presente invención, "el polímero etileno (A)" significa un polímero de etileno que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y opcionalmente unidades de monómero derivadas de otras olefinas. En el caso en donde el polímero de etileno (B) es un copolímero, el término "copolímero de etileno y de por lo menos una olefina alfa" significa un copolímero que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y unidades de monómero derivadas de por lo menos una olefina alfa seleccionada de entre los monómeros con insaturación olefínica que comprende de 4 a 10 átomos de carbono tales como por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos y 1-octeno. Las olefinas alfa son 1- buteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de ellos. Se prefieren particularmente 1-buteno y 1-hexeno.

45 Para los propósitos de la presente invención, el contenido de olefina alfa se mide por RMN¹³C de acuerdo con el método descrito de J.C. RANDALL, JMS-REV. MACROMOL. CHEM. PHYS., C29 (2&3), p. 201-317 (1989). Por ejemplo el contenido de las unidades derivadas de hexeno se calcula a partir de las mediciones de los integrales de las líneas espectrales características de hexeno (23.4; 34.9 y 38.1 ppm) con respecto a la integral de la línea espectral característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm).

En el caso en donde el polímero de etileno (B) es un copolímero, el contenido de las unidades de monómero derivadas de una o más olefinas alfa, denominado aquí adelante el contenido de olefina alfa, tiene de manera de general por lo menos 0.5 % en peso, en particular por lo menos 1 % en peso. El contenido de olefina alfa del polímero (B) tiene usualmente más de 6 % en peso, preferiblemente más de 5 % en peso. Se prefiere particularmente un contenido de olefina alfa entre 1 y 3 % en peso.

El polímero de etileno (A) también puede contener opcionalmente las unidades de monómero derivadas de otra olefina. El contenido de las unidades de monómero derivadas de una o más olefinas alfa en el polímero (A), denominado aquí adelante contenido de olefina alfa, puede ser hasta 3 % en peso, más típicamente hasta 1 % en peso.

Para los propósitos de la presente invención, el índice de fusión MI_2 y MI_5 significa respectivamente el índice de fusión medido de acuerdo con el estándar ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C bajo una carga de 2.16 kg y 5 kg respectivamente. También, el índice de fusión HLMI significa el índice de fusión medido de acuerdo con el estándar ASTM D 1238 (1986) a una temperatura de 190° C bajo una carga de 21.6 kg.

El polímero (A) tiene preferiblemente un MI_2 de por lo menos 80, más preferiblemente por lo menos 150 g/10 min.

El índice de fusión MI_5 del polímero (B) está preferiblemente entre 0.005 g/10 min y 1 g/10 min, más preferiblemente no más de 0.5 g/10 min.

La composición de acuerdo con la invención tiene típicamente un índice de fusión MI_5 de por lo menos 0.1 g/10 min, preferiblemente por lo menos 0.2 g/10 min. El MI_5 de la composición no excede usualmente 4 g/10 min.

Preferiblemente la distribución de peso molecular, M_w/M_n , de la composición es por lo menos 5, preferiblemente por lo menos 8, más preferiblemente de 5 a 25 y más preferiblemente entre 10 y 20. M_w/M_n significa la relación entre la masa molecular media en peso M_w y la masa molecular media por el número M_n del polímero cuando se mide la cromatografía de exclusión estérica (SEC) de acuerdo con los estándares ISO 16014-1 e ISO 16014-4. El SEC se realiza en 1,2,4- triclorobenceno a 135° C y 1 ml/min sobre un cromatógrafo WATERS® 150C equipado con un detector mediante refractometría. Las inyecciones se hacen sobre un grupo de cuatro columnas WATERS® HT-6E en las siguientes condiciones: inyección de 400 µl de una solución 0.5 g/l del polímero y de BHT, la curva de calibración lineal con base en los coeficientes de Mark-Houwink para poliestirenos de $K = 1.21 \times 10^{-4}$ y $a = 0.707$ y para los polietilenos $K = 3.92 \times 10^{-4}$ y $a = 0.725$.

Las composiciones de acuerdo con la invención tienen preferiblemente una densidad estándar medida de acuerdo con el Estándar ISO 1183-1 (en una muestra preparada de acuerdo con el Estándar ISO 293) de por lo menos 942 kg/m³, más particularmente por lo menos 944 kg/m³. Preferiblemente la densidad no excede 960 kg/m³. Particularmente se prefieren las composiciones cuya densidad está por debajo de 952 kg/m³. La densidad del polímero (A) presente en las composiciones de acuerdo con la invención es preferiblemente por lo menos 955 kg/m³, más preferiblemente por lo menos 960 kg/m³. La densidad del polímero (B) es preferiblemente por lo menos 910 kg/m³. La densidad del polímero (B) no excede preferiblemente 950 kg/m³.

La cantidad del polímero (A) en la composición del polímero de etileno de acuerdo con la invención es preferiblemente por lo menos 35 %, más particularmente por lo menos 38 % en peso con respecto al peso total de la composición. La cantidad del polímero (A) no excede preferiblemente 65 % en peso.

La cantidad del polímero (B) es preferiblemente por lo menos 40 %. La cantidad del polímero (B) no excede preferiblemente 65 % en peso, más preferiblemente no más de 62 % en peso.

La composición de acuerdo con la invención comprende de manera general por lo menos 95 %, preferiblemente por lo menos 99 % en peso de la combinación del polímero (A) y del copolímero (B). Se prefiere más una composición que consiste esencialmente solo del polímero (A) y del polímero (B).

La composición preferiblemente consiste de una mezcla íntima y homogénea del polímero (A) y del polímero (B), el polímero (B) se prepara en la presencia del polímero (A) o viceversa. Así la composición comprende partículas que comprenden el polímero (A) y el polímero (B).

Las composiciones de acuerdo con la invención se obtienen preferiblemente por medio de un proceso de fabricación, en por lo menos dos reactores de polimerización conectados en serie, de acuerdo con lo cual el proceso:

en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en un medio que comprende un diluyente, hidrógeno, opcionalmente por lo menos una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, un catalizador con base en un metal de transición y un cocatalizador, con el fin de formar 30-70 % en peso con respecto al peso total de la

composición del polímero de etileno (A), dicho medio comprende el polímero (A) además se extrae de dicho reactor y se somete a expansión con el fin de desgasificar por lo menos parte del hidrógeno y una olefina alfa presente, después de lo cual dicho medio por lo menos parcialmente desgasificado que comprende el polímero (A) y algo de etileno y opcionalmente por lo menos otra olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono se introducen en un reactor adicional en el que la polimerización en suspensión se efectúa con el fin de formar de 30-70 % en peso con respecto al peso total de la composición del polímero de etileno (B).

La polimerización en la suspensión significa la polimerización en un diluyente que está en estado líquido en las condiciones de polimerización (temperatura, presión) utilizadas, estas condiciones de polimerización o el diluyente son tales que por lo menos 50 % en peso (preferiblemente por lo menos 70 %) del polímero formado es insoluble en dicho diluyente.

El diluyente utilizado en este proceso de polimerización es usualmente un diluyente de hidrocarburo, inerte al catalizador, al cocatalizador y al polímero formado, tal como por ejemplo un alcano ramificado o lineal o un cicloalcano, que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, tal como hexano o isobutano.

La cantidad de hidrógeno introducida dentro del primer reactor se establece en general con el fin de obtener, en el diluyente, una relación molar entre hidrógeno y etileno de 0.05 a 1. En el primer reactor, esta relación molar es preferiblemente por lo menos 0.1. Particularmente se prefiere una relación molar de hidrógeno/etileno que no excede 0.6.

El medio extraído desde el primer reactor comprende además del polímero (A) que se somete a expansión con el fin de eliminar (desgasificar) por lo menos parte del hidrógeno. La expansión se efectúa ventajosamente a una temperatura por debajo de o igual a la temperatura de polimerización en el primer reactor. La temperatura en la cual se efectúa la expansión es usualmente más de 20° C, esta es preferiblemente por lo menos 40° C. La presión en la cual se efectúa la expansión está por debajo de la presión en el primer reactor. La presión de expansión está preferiblemente por debajo de 1.5 MPa. La presión de expansión es usualmente por lo menos 0.1 MPa. La cantidad de hidrógeno aún presente en por lo menos el medio parcialmente desgasificado está de manera general por debajo de 1 % en peso de la cantidad de hidrógeno presente inicialmente en el medio extraído del primer reactor de polimerización, esta cantidad está preferiblemente por debajo de 0.5 %. La cantidad de hidrógeno presente en el medio parcialmente desgasificado introducido en el reactor de polimerización adicional es por lo tanto bajo o incluso nulo. El reactor adicional también se suministra preferiblemente con hidrógeno. La cantidad de hidrógeno introducida en el reactor adicional se establece en general con el fin de obtener, en el diluyente, una relación molar entre hidrógeno y etileno de 0.001 a 0.1. En este reactor adicional, esta relación molar es preferiblemente por lo menos 0.004. Esta no excede preferiblemente 0.05. En el proceso de acuerdo con la invención, la relación entre la concentración de hidrógeno en el diluyente en el primer reactor y aquella en el reactor de polimerización adicional es usualmente por lo menos 20, preferiblemente por lo menos 30. Particularmente se prefiere una relación de las concentraciones de por lo menos 40. Esta relación no excede usualmente 300, preferiblemente no excede 200.

La cantidad de olefina alfa introducida en el reactor de polimerización adicional, si se requiere, es tal que en ese reactor la relación molar de olefina alfa/etileno en el diluyente es por lo menos 0.05, preferiblemente por lo menos 0.1. La cantidad de olefina alfa introducida en el reactor adicional es tal que la relación molar de olefina alfa/etileno no excede 3, preferiblemente no excede 2.8.

El catalizador preferido utilizado para elaborar las composiciones de la invención comprende por lo menos un metal de transición. Se entiende que el metal de transición denota un metal de los Grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos (CRC Handbook de Chemistry and Physics, 75th edition, 1994-95). El metal de transición es preferiblemente titanio y/o zirconio. El titanio se prefiere particularmente. En el proceso de acuerdo con la invención, se hace uso preferiblemente de un catalizador que comprende, además del metal de transición, magnesio. Se han obtenido buenos resultados con catalizadores que comprenden:

de 5 a 30 %, preferiblemente de 15 a 20 %, en peso del metal de transición,

de 0.5 a 20 %, preferiblemente de 1 a 10 %, en peso de magnesio,

de 20 a 60 %, preferiblemente de 30 a 50 %, en peso de halógeno, tal como cloro,

de 0.1 a 10%, preferiblemente de 0.5 a 5%, en peso de aluminio; el balance de manera general se compone de elementos originados desde los productos utilizados en su fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno.

Estos catalizadores se obtienen preferiblemente mediante la coprecipitación de por lo menos un compuesto de metal de transición y de un compuesto de magnesio por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado. Se conocen dichos catalizadores; se han descrito particularmente en las patentes US 3,901,863, US 4,929,200 y US 4,617,360 (Solvay). En el proceso de acuerdo con la invención, el catalizador se introduce preferiblemente

únicamente en el primer reactor de polimerización, es decir que el catalizador fresco no se introduce en el reactor de polimerización posterior. La cantidad de catalizador introducido en el primer reactor se ajusta de manera general con el fin de obtener una cantidad de por lo menos 0.5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador usualmente no excede 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.

- 5 Los catalizadores preferidos alternativos contienen 5 a 30 % en peso de metal de transición, 0.5 a 20 % en peso de magnesio, 20 a 60 % en peso de cloro y 0.1 a 10 % en peso de aluminio, y tienen un contenido de radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos de 35 % en peso. Estos catalizadores también se obtienen mediante coprecipitación de por lo menos un compuesto de metal de transición y un compuesto de magnesio por medio de un compuesto organoaluminio halogenado, pero con una relación de metal de transición a magnesio de no más de
- 10 aproximadamente 1:1. Se describen en más detalle en nuestro documento propio EP 703247B. Dichos catalizadores preferidos tienen la siguiente composición:

Metal de transición de 8 a 16 % en peso

contenido de Magnesio de 5 a 15 % en peso

contenido de Cloro de 40 a 60 % en peso

- 15 contenido de Aluminio menos de 5 % en peso

contenido orgánico residual menos de 35 % en peso

contenido de benzoato de alquilo total menos de 20 % en peso.

- 20 El cocatalizador utilizado en el proceso es preferiblemente una composición de organoaluminio. Se prefieren las composiciones de organoaluminio no halogenadas de la fórmula AlR_3 en la que R representa un grupo alquilo tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Se prefieren particularmente trietilaluminio y triisobutilaluminio. El cocatalizador se introduce en el primer reactor de polimerización. El cocatalizador fresco también se puede introducir en el reactor adicional. La cantidad de cocatalizador introducido dentro del primer reactor es en general por lo menos 0.1×10^{-3} mol por litro de diluyente. Esto no excede usualmente 5×10^{-3} mol por litro de diluyente. Cualquier cantidad de cocatalizador fresco introducido en el reactor adicional no excede usualmente 5×10^{-3} mol por litro de diluyente.

- 25 La temperatura de la polimerización es de manera general de 20 a 130° C. Es preferiblemente por lo menos 60° C. Para preferencia, esta no excede 115° C. La presión total en la que se efectúa el proceso está en general de 0.1 MPa a 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, la presión total es preferiblemente por lo menos 2.5 MPa. Para preferencia, esta no excede 5 MPa. En el reactor de polimerización adicional, la presión total es preferiblemente por lo menos 1.3 MPa. Para preferencia, esta no excede 4.3 MPa.

- 30 El periodo de polimerización en el primer reactor y en el reactor adicional es en general por lo menos 20 minutos, preferiblemente por lo menos 30 minutos. El periodo de polimerización no excede usualmente 5 horas, preferiblemente no excede 3 horas.

- 35 En este proceso, se recolecta una suspensión que comprende una composición que comprende de 30 a 70 % en peso del polímero (A) y de 30 a 70 % en peso del polímero (B) en la salida del reactor de polimerización adicional. La composición de polímero de etileno se puede separar de la suspensión mediante cualquier medio conocido. Usualmente, la suspensión se somete a una expansión de presión (expansión final) con el fin de eliminar el diluyente, el etileno, la olefina alfa y cualquier hidrógeno de la composición.

El polímero puede contener adicionalmente los estabilizantes usuales y auxiliares de procesamiento.

- 40 Durante la fabricación de cintas, filamentos o fibras, el polímero del que se fabrican se estira normalmente luego de extrusión. Cualquiera que sea el método de fabricación que se utilice, se prefiere que el polímero haya sido estirado por lo menos 4 veces su longitud original; normalmente de 6 a 10 veces, y más preferiblemente 7 a 8 veces. El estiramiento mejora adicionalmente la resistencia a la tracción del producto final, pero frecuentemente a expensas de la elongación residual.

- 45 Usualmente, el polímero se forma en cintas o monofilamentos que luego son tejidos en redes. En un proceso de cinta típico el material primero se funde y luego se sopla en una película. La película se puede producir utilizando procesos bien conocidos tales como soplado de película, moldeo de película, coextrusión, extrusión de película fundida o laminación en la forma de películas de capa sencilla, películas de múltiples capas o láminas. Los sistemas de múltiples capas se pueden producir mediante coextrusión, recubrimiento, recubrimiento de extrusión, laminación o impresión. La película luego se estira, y la película estirada se corta en cintas que son tejidas o se tejen en redes.
- 50 Esto se conoce como el proceso Lenzing. En un proceso alternativo (el proceso Iso), la película soplada se corta en

cintas antes de estiramiento. Alternativamente el material se extrude en monofilamentos, que luego se estiran antes de tejer.

En un proceso de producción típico, el polímero se carga en un extrusor y se extrude para formar una película. En donde se requiere una película soplada, el polímero sale del extrusor por medio de una boquilla circular, y la película se sopla desde un inyector en el centro de la boquilla. Para películas planas, el polímero sale del extrusor a través de una boquilla plana. Las películas planas son de manera general más gruesas que las películas sopladas. Normalmente la película luego se estira en esta etapa. El estiramiento usualmente se lleva a cabo en un horno o sobre una placa caliente a una temperatura de 100-110° C, en una relación de estiramiento preferiblemente entre 7 y 8 para películas sopladas, y 4 a 6 para películas planas. Opcionalmente la película estirada luego se puede recocer. La película luego se corta en cintas.

Se prefiere que las cintas de la invención se deriven de una resina que cuando se estira 7 veces su longitud original tiene una tenacidad de por lo menos 30 cN/Tex y una elongación residual de por lo menos 25 %. Preferiblemente, las cintas se derivan de una resina que cuando se estira 9 veces su longitud original tiene una tenacidad de por lo menos 45 cN/Tex y una elongación residual de por lo menos 18 %.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención.

EJEMPLOS

A) CATALIZADOR

Se hace reaccionar dietóxido de magnesio con tetrabutoóxido de titanio durante 4 horas a 150° C en una cantidad de tal manera que la relación molar de titanio a magnesio es igual a 2. El producto de reacción así obtenido se clora posteriormente y se precipita al poner el último en contacto con una solución de dicloruro de etilaluminio (EADC) durante 90 minutos a 45° C. La relación EADC/Mg es 6.5 mol/mol. La suspensión obtenida se madura posteriormente a 60° C durante 45 minutos, y luego se enfría a temperatura ambiente (< 35° C). Los subproductos de la reacción de cloración se retiran de la suspensión al lavar el sólido con el hexano de grado de polimerización a temperatura ambiente. El catalizador así obtenido, recolectado de la suspensión, comprende (% en peso): Ti: 17; Cl: 41; Al: 2; Mg: 5.

B) COMPOSICIÓN

La fabricación de una composición que comprende los polímeros de etileno se lleva a cabo en la suspensión en isobutano en dos reactores de bucle de volumen de 200 L y 300 L respectivamente, conectados en serie y separados por un dispositivo que hace posible llevar a cabo continuamente la reducción en la presión. Se introducen continuamente isobutano, etileno, hidrógeno, trietilaluminio y el catalizador anterior en el primer reactor de bucle y se lleva a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla con el fin de formar el polímero (A). Dicha mezcla, que comprende adicionalmente el polímero (A), se retira continuamente de dicho reactor y se somete a una reducción en la presión (~50° C, 0.6 MPa), con el fin de retirar por lo menos una parte del hidrógeno. La mezcla resultante, por lo menos se desgasifica parcialmente de hidrógeno, luego se introduce continuamente en un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo como etileno, hexeno, isobutano y hidrógeno, y la polimerización del etileno y del hexeno se lleva a cabo allí con el fin de formar el copolímero de etileno/ 1-hexeno (B). La suspensión que comprende la composición que comprende los polímeros de etileno se retira continuamente desde el segundo reactor y esta suspensión se somete a una reducción final en la presión, con el fin de evaporar el isobutano y los reactivos presentes (etileno, hexeno y hidrógeno) y para recuperar la composición en la forma de un polvo, que se somete a secado con el fin de completar la desgasificación del isobutano.

Análisis Reológico Dinámico

Se llevan a cabo mediciones reológicas en un reómetro dinámico (por ejemplo, Rheometrics RDS-2, ARES) con placas en paralelo de 25 mm de diámetro en un modo dinámico. Para todos los experimentos, el reómetro es térmicamente estable a 190° C durante por lo menos 30 minutos antes de insertar la muestra de resina moldeada por compresión apropiadamente estabilizada (con aditivos de anti-oxidante), en las placas paralelas. Las placas luego se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190° C, las placas se comprimen ligeramente y se recorta el exceso de polímero en la circunferencia de las placas. Se permite 10 minutos adicionales para estabilidad térmica y para reducir la fuerza normal de nuevo a cero.

Se llevan a cabo dos experimentos de barrido de deformación (SS) a 190° C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de torque que es más de 10 % de la escala inferior del transductor, sobre el rango de frecuencia completo (por ejemplo 0.01 a 100 rad/s). El primer experimento SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s con el fin de determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El

segundo experimento SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada alta de 100 rad/s para asegurar que la cepa aplicada seleccionada está bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de tal manera que las mediciones reológicas osciladoras no inducen cambios estructurales para el polímero durante prueba. Adicionalmente, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia aplicada baja de 0.1 rad/s en la cepa seleccionada (como se determina por los experimentos SS) para revisar la estabilidad de la muestra durante prueba.

Medición del Módulo Elástico de Fusión $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ y $G'(G''=500 \text{ Pa})$ y la viscosidad de corte Dinámico Complejo, η_{100} y $\eta_{0.01}$, a 190° C

Luego se lleva a cabo un experimento de barrido de frecuencia (FS) a 190° C utilizando el nivel de cepa seleccionado apropiadamente anterior entre el rango de frecuencias dinámicas de 0.01 a 100 rad/s. Los datos reológicos dinámicos así medidos luego se analizan utilizando el software de reómetro (viz., Rheometrics RHIOS V4.4 o Software Orchestrator) para determinar el módulo elástico de fusión $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ y $G'(G''=500 \text{ Pa})$ en dos valores del módulo viscoso de fusión de referencia (G'') de $G''=3000 \text{ Pa}$ y $G''=500 \text{ Pa}$, respectivamente. Si es necesario, se obtienen valores mediante interpolación entre los puntos de datos disponibles utilizando el software Rheometrics.

Las viscosidades de corte dinámico complejas medidas en Pa.s, $\eta^*(0.01)$ en una frecuencia dinámica de 0.01 rad/s, y $\eta^*(100)$ en una frecuencia dinámica de 100 rad/s, se determinan directamente de los datos η^* del experimento de barrido de frecuencia (FS) medido a 190° C .

TABLA 1

EJEMPLOS		1	2	3	4	5	6	7#	8*	9**	10***
Polímero A											
% en peso		50	48	50	45	55	40	49			60
MI ₂ (8/2)	g/10 min	400	420	450	150	140	450	110			2.5
Densidad	kg/m ³	973.3	972.0	973.0	971.0	971.0	964.2	970.0			960.8
contenido C6	% en peso	-	-	-	-	-	0.5	-			-
Polímero B (valores calculados)											
% en peso		50	52	50	55	45	60	51			40
MI ₅	g/10 min	0.24	0.12	0.13	0.12	0.13	0.25	0.70			0.51
Densidad	kg/m ³	924	920	919	-	932	932	932			954.4
Contenido C4	% en peso	-	3.0	-	-	2.2	-	6.8			-

(continuación)

EJEMPLOS		1	2	3	4	5	6	7#	8*	9**	10***
Contenido C6	% en peso	4.5	-	5.7	-	-	2.4	-			-
RESINA											
MI ₅	g/10 min	2.7	1.3	1.6	0.9	1.9	1.6	5.3	1.9	1.2	2.5
η^* @ 100rad/s	Pa.s	1213	1643	1335	2039	1360	1645	890	1932	2209	1708
η^* @ 0.01rad/s	Pa.s	16628	29565	27383	39141	26615	24624	10450	23610	21369	17300
G'(G''=3000 Pa)	Pa	889	817	975	823	1052	837	1079	898	926	768
G'(G''=500 Pa)	Pa	73	66	84	73	107	77	110	101	107	78
Densidad	kg/m ³	949.3	945.4	945.0	958.5	955.2	945.8	951.6	944.0	944.5	958.3
C4 Total	% en peso	-	1.6		-	1.0		3.4			-
C6 Total	% en peso	2.3	-	2.9	-	-	1.7				-
RESINA											
Mw/Mn		17	-	18.0	14.4	14.4	13.9	12.7			-
# ejemplo comparativo, bimodal pero con MI ₅ alto * ejemplo comparativo, Eltex® A5006 FN1280 (monomodal) ** ejemplo comparativo, Eltex® A5006 FN1362 (monomodal) *** ejemplo comparativo											

Las resinas de los Ejemplos 1-9 luego se forman en cintas utilizando el proceso descrito anteriormente, durante los cuales la película de la que se cortan las cintas se estira 7, 8 o 9 veces. Las cintas se someten a pruebas de resistencia a la tracción con el fin de evaluar su idoneidad para uso en aplicaciones tales como redes. Se realizan pruebas de tensión a 23° C en un índice de estiramiento de 200 mm/minuto, con un calibre de 200 mm, un rango de carga de 2500 N y un rango de extensión de 2000 mm. Los resultados se muestran en la Tabla 2 adelante, en donde los Ejemplos 1-6 se pueden comparar con los ejemplos comparativos 7-9.

TABLA 2

EJEMPLOS	1	2	3	4	5	6	7*	8*	9**
estirado 7x									
Tex (g/1000m)	81	72	84	71	66	84	57	63	61
Prom de elongación %	38	33	32	30	29	35	39	33	28
Prom de tenacidad cN/Tex	33	40	38	44	39	36	28	33	40
Estirado 8x									
Tex (g/1000m)	71	63	73	63	59	72	48	54	53
Prom de elongación %	26	25	25	24	25	29	26	25	24
Prom de tenacidad cN/Tex	42	51	48	55	50	49	35	43	51
Estirado 9x									
Tex (g/1000m)	65	56	62	55	53	64	43	47	52
Prom de elongación %	23	19	22	19	20	25	22	20	20
Prom de tenacidad cN/Tex	50	55	58	61	58	58	43	50	57

Para las cintas, cuando se aumenta la tenacidad, se reduce la elongación hasta ruptura. La tenacidad se puede aumentar al aumentar la relación de estiramiento: en los ejemplos anteriores, las cintas se estiran 7, 8 y 9 veces. Todos los ejemplos bimodales (Ejemplos 1 a 6) exhiben tenacidades mayores que los ejemplos monomodales (8 y 9) mientras se mantiene por lo menos la misma elongación residual. El Ejemplo 7 tiene tenacidad menor que las resinas monomodales debido a su índice de fusión excesivamente alto MI_5 . En todos los ejemplos, aumentar la relación de estiramiento de 7 a 8 y luego a 9 resulta en un aumento de la tenacidad de aproximadamente 20-30 % cada vez, con el valor de tenacidad de estiramiento 9x es aproximadamente 50 % más de estiramiento 7x.

REIVINDICACIONES

1. Una cinta, fibra o filamento estirado que comprende una resina de polietileno multimodal que tiene una densidad de por lo menos 940 kg/m³, un índice de fusión MI₅ de 0.05 a 5 g/10 min, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de menos de 40, y una relación entre la viscosidad dinámica $\eta_{0.01}$, medido en Pa.s a 0.01 rad/s y 190° C, y viscosidad dinámica η_{100} , medido en Pa.s a 100 rad/s y 190° C, expresado por la ecuación $\eta_{100} < x \cdot \eta_{0.01}^{0.55}$, en donde x = 7.4.
2. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde x = 7.1, preferiblemente 6.8.
3. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que tiene un módulo de almacenamiento de material fundido G', medido a 190° C y una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 3000 Pa, de más de 710Pa, preferiblemente más de 760Pa, y una relación entre dicho módulo de almacenamiento de material fundido y el módulo de almacenamiento de material fundido en una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 500 Pa, expresado por la ecuación $G'(G''=3000) > 300 + 5.5 \cdot G'(G''=500)$, y preferiblemente la ecuación $G'(G''=3000) > 375 + 5.5 \cdot G'(G''=500)$.
4. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende
 - de 30 a 70 % en peso con base en el peso total de la composición de una fracción de polímero de etileno (A) que tiene un índice de fusión MI, de por lo menos 1 g/10 min y una densidad de por lo menos 950 kg/m³, dicho polímero de etileno contiene opcionalmente hasta 3 % en peso de por lo menos una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono; y
 - de 30 a 70 % en peso con base en el peso total de la composición de una fracción de polímero de etileno (B) que comprende etileno y opcionalmente hasta 10 % en peso de por lo menos una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y que tiene un índice de fusión MI₅ de 0.001 a 1 g/10 min.
5. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la fracción de polímero de etileno (B) contiene etileno y una olefina alfa que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y tiene una densidad de no más de 950 kg/m³.
6. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque este comprende 35-65 % en peso con respecto al peso total de la composición de la fracción de polímero de etileno (A).
7. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque tiene una densidad de 942 - 960 kg/m³.
8. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque tiene un MI₅ de 0.1 - 4 g/10 min.
9. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 5-25, preferiblemente 10-20.
10. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque la olefina alfa, si está presente, es 1- buteno, 1-penteno y/o 1-hexeno.
11. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque se ha estirado a por lo menos 4, preferiblemente entre 6 y 10 veces su longitud original.
12. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, caracterizado porque se deriva de una resina que cuando se estira 7 veces su longitud original tiene una tenacidad de por lo menos 30 cN/Tex y una elongación residual de por lo menos 25 %.
13. Cinta, fibra o filamento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se deriva de una resina que cuando se estira 9 veces su longitud original tiene una tenacidad de por lo menos 45 cN/Tex y una elongación residual de por lo menos 18 %.
14. Proceso para producir una cinta, fibra o filamento como se define en cualquier reivindicación precedente, en donde la cinta se forma de una resina producida en por lo menos dos reactores de polimerización conectados en serie, en los que:

- en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en un medio que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador con base en un metal de transición y un cocatalizador y opcionalmente por lo menos una olefina α que contiene de 4 a 10 átomos de carbono con el fin de formar 30 a 70 % en peso con respecto al peso total de la composición del polímero de etileno (A),

5 - dicho medio, que comprende adicionalmente el polímero (A), se extrae de dicho reactor y se somete a expansión con el fin de desgasificar por lo menos parte del hidrógeno y una olefina alfa presente, después de lo cual

10 - dicho medio por lo menos parcialmente desgasificado que comprende el polímero (A) y algo de etileno y opcionalmente por lo menos otra olefina α que contiene de 4 a 10 átomos de carbono se introducen en un reactor adicional y la polimerización en la suspensión se realiza allí con el fin de formar de 30 a 70 % en peso con respecto al peso total de la composición del polímero de etileno (B).

15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque el catalizador utilizado comprende de 5 a 30 % en peso de metal de transición, de 0.5 a 20 % en peso de magnesio, de 20 a 60 % en peso de un halógeno y de 0.1 a 10 % en peso de aluminio.