

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 763**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010 E 10700533 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2382245**

54 Título: **Película de PE-MIB preparada con ayuda de Zn/Cr**

30 Prioridad:

23.01.2009 US 146948 P

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

24.04.2013

73 Titular/es:

EVONIK OXENO GMBH (100.0%)

Paul-Baumann-Strasse 1

45772 Marl, DE

72 Inventor/es:

PETTIJOHN, TED;

GRASS, MICHAEL;

BUCHHOLZ, STEFAN;

ELLERMANN, GERHARD;

BJALAND, ANNE BRIT;

FOLLESTAD, ARILD y

LINDROOS, JARMO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 401 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de PE-MIB preparada con ayuda de Zn/Cr

ANTECEDENTES DE LA INVENCION**CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se refiere a una película que comprende un interpolímero de etileno y alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3, en la que el interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo. La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de la película, y a laminados y artículos que comprenden la película.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 El polinucleótido se usa ampliamente en la fabricación de películas, a menudo para uso en aplicaciones de embalaje.

15 El uso de películas para formar laminados para uso en la industria del embalaje es, por ejemplo, bien conocido. Los laminados se usan para formar un intervalo de artículos, por ejemplo recipientes para alimentos, bolsitas que se mantienen de pie y etiquetas de productos. Las películas usadas para este fin necesitan poseer una cierta combinación de propiedades. Específicamente, las películas necesitan una excelente resistencia al desgarro a fin de que, durante la producción y en uso, los artículos hechos de la película no fallen. Las películas deberían poseer también resistencia al impacto y resistencia a la tracción, para hacer utilizables a las películas. Sin propiedades mecánicas adecuadas tales como resistencia al impacto, se han de obtener películas más gruesas, lo que es económicamente inatractivo y en algunos casos estéticamente menos llamativo. También es importante que las películas tengan propiedades ópticas adecuadas, tales como baja turbidez y brillo elevado. La rigidez es también una propiedad importante, particularmente si se van a usar en la preparación de bolsitas que se mantienen de pie. A menudo, la obtención de películas que tienen una combinación deseable de resistencia al desgarro y rigidez es un reto.

25 Otra aplicación normal de las películas de polietileno en la industria del embalaje es en la formación de bolsas o sacos. Por ejemplo, se usan en el embalaje de productos alimentarios tales como cereales y patatas fritas, así como materiales mucho más pesados tales como arena, mezcla cementera, compost, piedras, etc. A menudo es deseable que las bolsas sean transparentes a fin de que se pueda determinar fácilmente su contenido. Más significativamente, sin embargo, y especialmente en el caso de sacos para tareas pesadas (por ejemplo, bolsas y sacos diseñados para el embalaje de materiales de hasta 25 kg, o incluso 50 kg de peso), el requisito clave es que posean buenas propiedades mecánicas tales como resistencia al impacto y resistencia a la tracción, y resistencia al desgarro. Esto es necesario puesto que las bolsas y sacos son transportados habitualmente sobre palés, unos encima de otros. Por tanto, la carga total sobre al menos algunos de los sacos es extremadamente elevada, por ejemplo en la región de 1000 kg o más, en algunos casos. Además, tales sacos son raramente manipulados con cuidado y deben ser capaces de soportar condiciones de transporte convencionales sin desgarrarse. Adicionalmente, es deseable de forma habitual un cierto nivel de rigidez, por ejemplo para la estabilidad en los palés.

35 Las películas que tienen combinaciones atractivas de propiedades, especialmente resistencia al desgarro y resistencia mecánica, particularmente resistencia al impacto y resistencia a la tracción, así como un comportamiento óptico razonable, son por lo tanto muy deseadas para uso en la industria del embalaje. Sin embargo, la dificultad encontrada a menudo es que esas propiedades de los polímeros que minimizan, por ejemplo, la turbidez son a menudo aquellas que son perjudiciales para, por ejemplo, la resistencia al impacto. Adicionalmente, aquellos polímeros que poseen baja turbidez y una resistencia al impacto razonable tienen a menudo una mala rigidez, mientras que aquellos polímeros que poseen una elevada resistencia al desgarro tienen a menudo mala rigidez y además tienden a tener viscosidades en fundido elevadas, haciendo difícil el procesamiento en fundido.

45 Por lo tanto, es habitual utilizar interpolímeros y/o mezclas de polímeros en la fabricación de películas para intentar proporcionar el balance deseado de propiedades de las películas. De este modo, se puede copolimerizar etileno con un comonomero tal como 1-buteno a fin de obtener un polímero que produce películas que tienen una mayor resistencia a la caída de dardo y resistencia al desgarro. En otras palabras, generalmente se usan comonomeros para personalizar las propiedades de un polímero para que se adecue a su aplicación de película diana. Hay un gran número de películas comercialmente disponibles que están hechas de copolímeros de etileno y 1-buteno que proporcionan ventajas con respecto a películas de homopolímero de etileno.

55 Una película fabricada de etileno/1-buteno, por ejemplo, tiene típicamente una resistencia mejorada al impacto (por ejemplo, caída de dardo) en comparación con un homopolímero de etileno de la misma densidad, ya que la resistencia a la caída de dardo aumenta generalmente al aumentar el peso molecular del comonomero. También, sus propiedades ópticas son habitualmente excelentes. Por otro lado, sin embargo, las películas hechas de copolímeros de etileno/1-buteno no tienen a menudo una resistencia al desgarro tan alta o propiedades mecánicas tan fuertes como se desea. A menudo, esta desventaja se compensa obteniendo películas más gruesas que lo deseable. Por lo tanto, hay una solución de compromiso entre propiedades de polímeros tales como resistencia al

impacto, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y viscosidad del fundido y el grosor de la película que es utilizable.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 Basándonos en los inconvenientes de la técnica antecedente, existe la necesidad de películas de polímeros que sean adecuadas para obtener artículos de embalaje tales como películas laminadas y bolsas o sacos con una combinación apropiada de propiedades mecánicas, en particular resistencia al impacto y resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y propiedades ópticas, especialmente transparencia y brillo. Como siempre, también existe la necesidad de que la película sea capaz de ser fabricada de forma costosamente eficaz. Puesto que los márgenes en muchos productos de embalaje son pequeños, es importante que los costes del embalaje se mantengan en un

10 mínimo.
Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las películas que comprenden un interpolímero de etileno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3, en las que dicho interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo, tienen excelente resistencia al desgarro y elevada resistencia a la tracción, así como una razonable resistencia al impacto y propiedades ópticas (por ejemplo turbidez).
15 Más específicamente, se ha encontrado inesperadamente que tales interpolímeros producen películas que tienen resistencia al desgarro y resistencia a la tracción que son mejores que aquellas de copolímeros convencionales de etileno/1-buteno, y resistencia al impacto y propiedades ópticas comparables. En otras palabras, las películas de la presente invención poseen un balance muy atractivo de propiedades, y muchas se pueden usar, por ejemplo, a calibres más delgados que las películas convencionales de etileno/1-buteno.

20 Las películas que comprenden un interpolímero de etileno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 se han descrito genéricamente en la técnica antecedente, pero nunca se había observado antes que un interpolímero de polietileno con un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 obtenido usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo podría proporcionar una película con tal combinación ventajosa de resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, resistencia al impacto y propiedades ópticas.

25 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una película que comprende un interpolímero de etileno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3, en la que dicho interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo.

En una realización preferida de la presente invención, dicho interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta.

30 En una realización preferida adicional de la presente invención, la película es una película soplada.

En una realización preferida adicional de la presente invención, la película es una película industrial.

35 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una película como se describe aquí anteriormente, que comprende soplar un interpolímero de etileno y un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3, en el que dicho interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo.

En un aspecto todavía adicional, la presente invención proporciona un laminado que comprende una película como se describe aquí anteriormente.

En todavía otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende una película como se describe aquí anteriormente (por ejemplo para uso en embalaje).

40 En todavía otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de una película como se describe aquí anteriormente en el embalaje.

Definiciones

45 Como se usa aquí, el término "interpolímero" se refiere a polímeros que comprenden unidades repetidas que derivan de etileno y un monómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en 3. El interpolímero también puede contener unidades repetidas que derivan de otros monómeros, por ejemplo alquenos de C_{3-10} . Los interpolímeros preferidos son binarios (es decir, los interpolímeros preferidos son copolímeros), y comprenden unidades repetidas que derivan de etileno y un tipo de comonómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en 3. Otros interpolímeros preferidos son ternarios, por ejemplo comprenden unidades repetidas que derivan de etileno, un tipo de comonómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 y otro alqueno de C_{3-10} . Los interpolímeros particularmente preferidos son copolímeros. En
50 interpolímeros preferidos, al menos está presente 0,01% en peso, todavía más particularmente al menos 0,1% en peso, por ejemplo al menos 0,5% en peso de cada monómero, basado en el peso total del interpolímero.

La expresión "homopolímero de alqueno", como se usa aquí, se refiere a polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas que derivan de un tipo de alqueno de C_{2-6} , por ejemplo etileno. Los homopolímeros pueden

comprender, por ejemplo, al menos 99,9% en peso, por ejemplo al menos 99,99% en peso, de unidades repetidas que derivan de un tipo de alqueno de C_{2-6} , basado en el peso total del polímero.

5 Como se usa aquí, la expresión alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 se refiere a un alqueno que tiene: (i) una cadena principal que contiene 4 a 10 átomos de carbono, en el que la cadena principal es la cadena de carbono más larga en la molécula que contiene un doble enlace alquénico, y (ii) un sustituyente (es decir, un grupo distinto de H) en la posición 3.

10 Como se usa aquí, la expresión sistema catalítico se refiere a la entidad activa total que cataliza la reacción de polimerización. Típicamente, el sistema catalítico es un sistema catalítico de coordinación que comprende un compuesto de metal de transición (el precursor del sitio activo) y un activador (algunas veces denominado como cocatalizador) que es capaz de activar el compuesto de metal de transición. El sistema catalítico de la presente invención comprende preferiblemente un activador, al menos un precursor del sitio activo de metal de transición, y un material formador de partículas, que puede ser el activador u otro material. Preferiblemente, el material formador de partículas es un soporte.

15 Como se usa aquí, la expresión "sistema catalítico de múltiples sitios" se refiere a un sistema catalítico que comprende al menos dos sitios activos diferentes que derivan de al menos dos precursores de sitios activos químicamente diferentes. Un sistema catalítico de múltiples sitios usado en la presente invención comprende al menos un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo. Los ejemplos de un sistema catalítico de múltiples sitios son aquel que comprende dos o tres precursores de sitios activos de Ziegler Natta diferentes y aquel que comprende un sitio activo de Ziegler Natta y un sitio activo de metaloceno. Si sólo hay dos sitios activos en el sistema catalítico, se puede denominar un sistema catalítico de sitio dual. Los sistemas catalíticos de múltiples sitios en partículas pueden contener sus sitios activos diferentes en un único tipo de partícula catalítica. Como alternativa, cada tipo de sitio activo puede estar contenido cada uno en partículas separadas. Si todos los sitios activos de un tipo están contenidos en partículas separadas de un tipo, cada tipo de partículas puede entrar al reactor a través de su propia entrada.

25 Como se usa aquí, la expresión catalizador de Ziegler Natta (ZN) se refiere a un catalizador que comprende preferiblemente un componente de metal de transición (por ejemplo Ti) que está enlazado mediante enlace sigma a su ligando, y un activador (por ejemplo un compuesto organometálico que contiene Al). Los catalizadores de Ziegler Natta preferidos comprenden adicionalmente un material formador de partículas.

30 Como se usa aquí, la expresión sistema catalítico en partículas significa un sistema catalítico que, cuando se alimenta al reactor de polimerización o en la sección de polimerización, tiene sus sitios activos o precursores de sitio o sitios activos en partículas sólidas, preferiblemente partículas porosas. Esto contrasta con los sistemas catalíticos con sitios activos, o compuestos precursores, que son líquidos o se disuelven en un líquido. Generalmente se supone que, cuando se lleva a cabo una polimerización usando un sistema catalítico en partículas, las partículas del catalizador se romperán en fragmentos catalíticos. Estos fragmentos están presentes después en partículas de polímero siempre que la polimerización se lleve a cabo en condiciones en las que se forma polímero sólido. El sistema catalítico en partículas se puede prepolimerizar durante el procedimiento de producción de preparación del catalizador o después. La expresión sistema catalítico en partículas también incluye la situación en la que un sitio activo o compuesto precursor de sitio activo entra en contacto con un soporte justo antes, o al mismo tiempo, que el sitio activo o compuesto precursor de sitio activo entra en contacto con el monómero en el reactor de polimerización.

40 Como se usa aquí, la expresión "polimerización en suspensión" se refiere a una polimerización en la que el polímero se forma como un sólido en un líquido. El líquido puede ser un monómero del polímero. En este último caso, la polimerización se denomina algunas veces como polimerización en masa. La expresión polimerización en suspensión engloba lo que algunas veces se denomina en la técnica como polimerización supercrítica, es decir, una polimerización en la que el polímero es un sólido suspendido en un fluido que está relativamente próximo a su punto crítico, o si el fluido es una mezcla, su punto pseudocrítico. Un fluido se puede considerar relativamente próximo a su punto crítico si su factor de compresibilidad es menor que el doble de su factor de compresibilidad crítico, o, en el caso de una mezcla, su factor de compresibilidad pseudocrítico.

La polimerización en fase gaseosa es una expresión de la técnica, y se entiende fácilmente por el experto en la técnica.

50 Como se usa aquí, la expresión "polimerización en disolución" se refiere a una polimerización en la que, en el reactor de polimerización, los polímeros están disueltos en un disolvente.

Como se usa aquí, la expresión "sección de polimerización" se refiere a todos los reactores de polimerización presentes en una polimerización de múltiples etapas. La expresión también engloba cualesquiera reactores de prepolimerización que se usen.

55 Como se usa aquí, el término "multimodal" se refiere a un polímero que comprende al menos dos componentes, que se han producido en condiciones diferentes de polimerización y/o usando un sistema catalítico de múltiples sitios en un único reactor y/o usando dos o más sistemas catalíticos diferentes en una etapa de polimerización que da como resultado diferentes pesos moleculares (medio ponderal) y distribuciones de pesos moleculares para los

componentes. El prefijo “multi” se refiere al número de diferentes componentes presentes en el polímero. De este modo, por ejemplo, un polímero que consiste en dos componentes sólo se denomina “bimodal”. La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polialqueno multimodal mostrará dos o más máximos, o al menos estará distintamente ampliada, en comparación con las curvas para los componentes individuales. Además, la multimodalidad se puede mostrar como una diferencia en la temperatura de fusión o de cristalización de los componentes.

Por el contrario, un polímero que comprende un componente producido en condiciones constantes de polimerización se denomina aquí como unimodal.

Como se usa aquí, el término laminado se refiere a una estructura de película que comprende al menos una capa de película y un sustrato. La estructura de película se prepara adhiriendo dicha capa o capas de película a dicho sustrato. Durante el proceso de adhesión, la capa o capas de película y el sustrato son sólidos (es decir, no forman una masa fundida o líquido durante el proceso de adhesión).

Como se usa aquí, la expresión película de laminación se refiere a la capa o capas de película que se usan en el proceso de laminación. La película de laminación puede comprender 1 o más (por ejemplo 3, 5, 7) capas.

Como se usa aquí, el término sustrato se refiere al material al que se adhiere al menos una película de laminación. Por ejemplo, puede comprender un polímero, un metal o papel. Si el sustrato es polimérico, preferiblemente tiene un mayor punto de fusión/reblandecimiento que la película de laminación.

Etileno

El etileno para uso en la preparación de películas de la invención está comercialmente disponible de numerosos proveedores, por ejemplo de Sigma Aldrich.

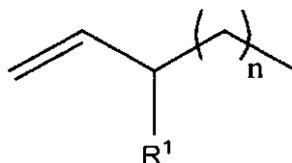
Alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3

Preferiblemente, el sustituyente presente en el carbono 3 del alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es un grupo alquilo de C₁₋₆. El grupo alquilo puede estar sustituido con sustituyentes no hidrocarbólicos, o puede estar no sustituido. Los ejemplos representativos de sustituyentes no hidrocarbólicos que pueden estar presentes en el grupo alquilo incluyen F y Cl. Preferiblemente, sin embargo, el grupo alquilo de C₁₋₆ no está sustituido. De forma particularmente preferible, el grupo sustituyente presente en el carbono 3 es un grupo alquilo de C₁₋₃ tal como metilo, etilo o isopropilo. Metilo es un grupo sustituyente especialmente preferido.

Preferiblemente, el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 está solamente sustituido en el carbono 3. Sin embargo, si está presente un sustituyente en otra posición, es preferiblemente un grupo alquilo de C₁₋₆ como se describe anteriormente para el sustituyente presente en el carbono 3.

El alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es preferiblemente un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 está preferiblemente insaturado en los números 1 y 2 de carbono. De este modo, los alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en 3 preferidos con 1-alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en 3.

Los alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en 3 preferidos para uso en los interpolímeros son aquellos de fórmula (I):



en la que R¹ es un grupo alquilo de C₁₋₆ sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido, y n es un número entero entre 0 y 6.

En compuestos preferidos de fórmula (I), R¹ es metilo o etilo, por ejemplo metilo. En compuestos preferidos adicionales de fórmula (I), n es 0, 1 ó 2, todavía más preferiblemente 0 ó 1, por ejemplo 0.

Los ejemplos representativos de compuestos de fórmula (I) que se pueden usar en los interpolímeros incluyen 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-metil-1-hexeno, 3-etil-1-penteno y 3-etil-1-hexeno. Un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 particularmente preferido es 3-metil-1-buteno.

Los alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en 3 para uso en la invención están comercialmente disponibles, por ejemplo de Sigma-Aldrich. El 3-metil-1-buteno se puede obtener, por ejemplo, según el documento WO 2008/006633.

Otro alqueno de C₃₋₈

El interpolímero puede comprender uno o más alquenos de C_{3-8} adicionales. Preferiblemente, la cantidad de alqueno de C_{3-8} adicional presente en el interpolímero es 0,01-15% en peso, más preferiblemente 0,1-10% en peso, por ejemplo 1-5% en peso.

5 Preferiblemente, el alqueno de C_{3-8} adicional es un monoalqueno. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C_{3-8} es un alqueno terminal. En otras palabras, el alqueno de C_{3-8} está preferiblemente insaturado en los números 1 y 2 de carbono. De este modo, los alquenos de C_{3-8} preferidos son 1-alquenos de C_{3-8} .

El alqueno de C_{3-8} es preferiblemente un alqueno lineal. Todavía más preferiblemente, el alqueno de C_{3-8} es un alqueno de C_{3-8} no sustituido.

10 Los ejemplos representativos de alquenos de C_{3-8} que pueden estar presentes en el interpolímero incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. Preferiblemente, el alqueno de C_{3-8} se selecciona de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, o mezclas de los anteriores.

Los alquenos de C_{3-8} para uso en la presente invención están comercialmente disponibles. Como alternativa, el propileno y el 1-buteno se pueden preparar mediante craqueo térmico. Las olefinas lineales están disponibles de la oligomerización catalítica de etileno, o mediante síntesis de Fischer-Tropsch.

15 Preferiblemente, el interpolímero no comprende un alqueno distinto de etileno o alqueno de C_{4-10} sustituido en 3.

Sistema catalítico

El sistema catalítico de la polimerización usado en la preparación del interpolímero comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo, preferiblemente un catalizador de Ziegler Natta.

20 Los sistemas catalíticos que comprenden un catalizador de Ziegler Natta se pueden usar en forma de disolución o en forma de partículas, pero preferiblemente están en forma de partículas. Los sistemas catalíticos que comprenden un catalizador de óxido de cromo están en forma de partículas.

Las partículas tienen preferiblemente un tamaño medio ponderal de partículas de 0,5 a 250 micrómetros, preferiblemente 4 a 150 micrómetros.

Sistema catalítico de Ziegler Natta

25 El sistema catalítico de Ziegler Natta comprende preferiblemente un componente de metal de transición y un activador. Preferiblemente, el componente de metal de transición, cuando se añade a la reacción de polimerización, está contenido en partículas sólidas. Todavía más preferiblemente, al menos se añade algo de activador (algunas veces denominado cocatalizador) a la polimerización como un líquido o disolución.

Partículas del sistema catalítico

30 Componente de metal de transición

El sitio activo del sistema catalítico es un metal de transición. Se prefieren los metales de transición del Grupo 4 ó 5, particularmente los metales del Grupo 4, y especialmente Ti. En los catalizadores de Ziegler Natta particularmente preferidos, sólo están presentes metales de transición del Grupo 4 (por ejemplo Ti).

35 Durante la preparación del sistema catalítico, se prefiere usar metales de transición en forma de compuestos de alcóxido o de haluro, especialmente cloruros. De forma particularmente preferible, el Ti, en la etapa de su introducción en el procedimiento de preparación del sistema catalítico, se proporciona como $TiCl_4$.

El contenido de metal de transición en el catalizador sólido final, basado en el peso de componente catalítico sólido seco, es preferiblemente 0,1-5 mmoles/g.

40 Preferiblemente, las partículas del sistema catalítico sólido final también comprenden un metal del grupo, preferiblemente un compuesto de magnesio, todavía más preferiblemente un compuesto de Mg-Cl, por ejemplo $MgCl_2$.

45 El compuesto de magnesio se puede introducir en la preparación del sistema catalítico como el Mg-Cl (por ejemplo el propio compuesto de $MgCl_2$), pero se prefiere obtenerlo in situ en el procedimiento de preparación del sistema catalítico para asegurar un grado elevado de dispersión, contacto con el metal de transición y porosidad. El experto está al tanto de cómo llevar a cabo tal reacción in situ.

El contenido de Mg en el catalizador sólido final, basado en el peso de componente catalítico sólido seco, es preferiblemente 1-25% en peso.

Material formador de partículas

El material formador de partículas presente en el sistema catalítico de Ziegler Natta puede ser un soporte de óxido inorgánico tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania, o puede ser compuestos de Mg o de Ca tales como cloruros, oxiclорuros, alquilos o alcóxidos, o sales metálicas con aniones orgánicos. Preferiblemente, sin embargo, el material es sílice o $MgCl_2$ con otros componentes opcionales.

5 El material formador de partículas comprende preferiblemente 30-90% en peso del catalizador sólido seco final. Si el material formador de partículas comprende compuestos de Mg-Cl, entonces típicamente el material formador también funcionará como el compuesto de magnesio descrito aquí anteriormente. Si el material formador de partículas es un óxido metálico, las partículas de óxido metálico definen típicamente la morfología exterior del sistema catalítico final, y los otros componentes del sistema catalítico se sintetizarán dentro de sus poros.

10 Los soportes preformados que son adecuados para la preparación de los sistemas catalíticos de Ziegler Natta están comercialmente disponibles, por ejemplo de Grace and PQ Corporation. Un material soporte preformado preferido para uso en el sistema catalítico es material inorgánico, por ejemplo un óxido de silicio y/o de aluminio o $MgCl_2$. Preferiblemente, el soporte es un óxido de silicio y/o de aluminio. Todavía más preferiblemente, el soporte es silicio.

15 Preferiblemente, las partículas del soporte tienen un tamaño medio de partículas de 1 a 500 micrómetros, preferiblemente 3 a 250 micrómetros, por ejemplo 10 a 150 micrómetros. Las partículas del tamaño apropiado se pueden obtener tamizando para eliminar las partículas con exceso de tamaño. El tamizado se puede llevar a cabo antes, durante o después de la preparación del sistema catalítico. Preferiblemente, las partículas son esféricas. La superficie específica del soporte está preferiblemente en el intervalo de 5 a 1200 m^2/g , más preferiblemente 50 a 600 m^2/g . El volumen de poros del soporte está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 cm^3/g , preferiblemente 0,5-3,5 cm^3/g .

20 Si el óxido metálico es el soporte, preferiblemente el soporte se deshidrata antes del uso. De forma particularmente preferible, el soporte se calienta a 100 a 800°C, más preferiblemente 150 a 700°C, por ejemplo a alrededor de 250°C antes del uso. Preferiblemente, la deshidratación se lleva a cabo durante 0,5-12 horas.

25 Si el catalizador se va a usar para la polimerización en disolución, preferiblemente no se usa soporte. para la polimerización en disolución, se prefiere que la mayoría (por ejemplo todo) del material formador de partículas sea idéntico al compuesto del grupo 2 asociado con el metal de transición.

Activador y componentes adicionales

30 El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. Algunas veces se denomina como cocatalizador. Los activadores útiles son, entre otros, alquilaluminios y compuestos de alcóxido de aluminio. Los activadores especialmente preferidos son alquilaluminios, en particular trialquilaluminios (por ejemplo trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio). El activador se usa preferiblemente en exceso con respecto al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa como activador un alquilaluminio, la relación molar del aluminio en el activador al metal de transición en el componente de metal de transición es de 1 a 500 mol/mol, preferiblemente 2 a 100 mol/mol, por ejemplo 5 a 50 mol/mol. El activador típicamente no es parte del catalizador en partículas sólido, pero se añade al reactor de polimerización como un líquido.

35 El sistema catalítico de Ziegler Natta puede comprender adicionalmente coactivadores y/o modificadores. De este modo, por ejemplo, se pueden usar dos o más compuestos de alquilaluminio como se describen anteriormente, y/o los componentes catalíticos se pueden combinar con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio, etc., para modificar la actividad y/o selectividad del sistema catalítico como se conoce en la técnica.

40 Preparación del sistema catalítico

El sistema catalítico de Ziegler Natta se puede preparar mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo como se describe en los documentos US 5.332.793, US 6.187.866, US 5.290.745, US 390.1863, US 4.294.2200, US 4.617.360, WO 91/18934.

45 Las partículas del sistema catalítico sólido se pueden lavar opcionalmente antes del uso, para eliminar el metal de transición no enlazado. En la partícula del sistema catalítico final añadida a la polimerización, sólo deberían existir cantidades muy pequeñas de metal de transición extraíbles en alcanos a 80°C.

50 El tamaño medio de las partículas de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo de 1 a 250 μm , más preferiblemente 4 a 100 μm , todavía más preferiblemente 6 a 30 μm , por ejemplo 10 a 25 μm para la polimerización en suspensión y en fase gaseosa, y 2 a 20 μm para la polimerización en fase de disolución. En todos los casos, las partículas son preferiblemente esféricas.

La superficie específica de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo 1-500 m^2/g , más preferiblemente 2-300 m^2/g . El volumen de poros de las partículas del sistema catalítico está preferiblemente en el intervalo de 0,1-5 cm^3/g , preferiblemente 0,2-1,5 cm^3/g .

Sistemas catalíticos de óxido de cromo

Los procedimientos para obtener sistemas catalíticos de óxido de cromo son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores de óxido de cromo, también denominados catalizadores tipo Phillips, se obtienen típicamente calcinando un polvo poroso de sílice, sílice-alúmina o fosfato de aluminio junto con un compuesto de Cr que no es estable al calor, en una corriente de gas seco que contiene oxígeno a una temperatura de 500-900°C. El contenido de Cr es preferiblemente 0,1-2% en peso. Preferiblemente se usan sin cocatalizadores o activadores, pero algunas veces se añaden al reactor de polimerización cantidades pequeñas de alquilos de Al o de B. El peso molecular del polímero a producir puede estar influido enormemente por la temperatura escogida para la calcinación. Generalmente, cuanto mayor sea la temperatura de calcinación usada, menor es el peso molecular del polímero resultante.

10 Sistemas catalíticos de múltiples sitios

Los sistemas catalíticos de múltiples sitios se pueden usar en la preparación de interpolímeros presentes en las películas de la invención.

Los sistemas catalíticos de múltiples sitios para uso en la polimerización pueden ser híbridos de dos (o más) familias de catalizadores diferentes, pero deben incluir al menos un sitio activo de Ziegler Natta o de óxido de cromo. Por ejemplo, se pueden usar juntos sitios catalíticos de Ziegler Natta y de un solo sitio, por ejemplo impregnando el precursor de sitio de metaloceno y activador para el metaloceno en los poros de un catalizador de Ziegler Natta en partículas. Como alternativa, se puede usar óxido de cromo junto con un metaloceno, por ejemplo impregnando, en condiciones inertes, el precursor de sitio de metaloceno y el activador para el metaloceno en los poros de un catalizador de óxido de cromo en partículas térmicamente activado. Los catalizadores de Ziegler Natta y de óxido de cromo se pueden usar también, por ejemplo, como un sistema en el que el componente sólido de cada uno de estos catalizadores se alimenta como partículas separadas al reactor de polimerización, y se usa una cantidad relativamente minoritaria del cocatalizador necesario para el componente de Ziegler Natta. Como alternativa, se pueden preparar sistemas catalíticos de múltiples sitios que comprenden dos sitios de ZN diferentes, por ejemplo sitios activos tanto de Hf como de Ti.

Como alternativa, los catalizadores de óxido de cromo se pueden comportar, en algunos casos, como catalizadores de sitio dual, por ejemplo si están soportados sobre fosfato de aluminio (con un sobrante de Al frente a P). Se cree que esto es debido al efecto del soporte, que influye en las propiedades del sitio activo.

Actividad/productividad catalítica elevada

Una característica del sistema catalítico descrito anteriormente, particularmente la polimerización en fase gaseosa y en suspensión, es que tiene un coeficiente de actividad elevado en la copolimerización de etileno y alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 a una temperatura de polimerización de alrededor de 80°C. Preferiblemente, el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 60 g de polialqueno/(g de sistema catalítico, h, bar), todavía más preferiblemente el coeficiente de actividad del sistema catalítico es al menos 80 g de polialqueno/(g de sistema catalítico, h, bar), por ejemplo al menos 110 g de polialqueno/(g de sistema catalítico, h, bar). No hay límite superior al coeficiente de actividad, por ejemplo puede ser tan elevado como 1000 g de polialqueno/(g de sistema catalítico, h, bar).

La elevada productividad catalítica tiene muchas ventajas. Por ejemplo, disminuye el coste de producción del polímero y minimiza cualesquiera riesgos de seguridad asociados con la manipulación de materiales catalíticos, ya que se necesitan menos. Adicionalmente, la capacidad para usar una menor cantidad de sistema catalítico por kg de polímero final permite en algunos casos a las plantas de producción incrementar su rendimiento de producción sin tener que incrementar su tamaño del reactor o los sistemas de alimentación de los materiales catalíticos.

Incluso más significativamente, sin embargo, el hecho de que se pueda usar una menor cantidad de sistema catalítico por kg de polímero final significa que están presentes menos restos de catalizador y/o de sistema catalítico en el polímero como impurezas, y las películas obtenidas de ellos tienen una tendencia mucho menor a la degradación. Esto se puede lograr sin lavar (por ejemplo eliminar cenizas) el polímero como se describe más abajo.

Polimerización y procedimiento aguas abajo

El interpolímero presente en las películas de la presente invención se puede preparar mediante cualquier procedimiento de polimerización convencional, por ejemplo polimerización en fase gaseosa y/o polimerización en suspensión y/o polimerización en suspensión. Preferiblemente, el interpolímero se obtiene usando polimerización en suspensión y/o en fase gaseosa, por ejemplo polimerización en suspensión.

También se puede emplear una prepolimerización como es bien conocido en la técnica. En una prepolimerización típica, se produce menos de alrededor de 5% en peso del polímero total. Una prepolimerización no cuenta como una etapa con respecto a la consideración sobre si un proceso es un proceso único o de múltiples etapas.

Polimerización en fase gaseosa

55 Procedimientos comerciales

La polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo preferiblemente en un reactor convencional de fase gaseosa, tal como un lecho fluidizado por alimentación gaseosa o en un lecho agitado mecánicamente, o en un procedimiento de lecho circulante. Los procedimientos adecuados en fase gaseosa para polietileno son, por ejemplo, el procedimiento de un solo reactor fluidizado mediante alimentación gaseosa Unipol PE y el procedimiento de reactor en etapas fluidizado por alimentación gaseosa Unipol PE II de Univation, el procedimiento de reactor en etapas fluidizado por alimentación gaseosa Evolve de Mitsui, el procedimiento de un solo reactor fluidizado por alimentación gaseosa Innovene de Ineos, el procedimiento de reactor único fluidizado por alimentación gaseosa Lupotech G y el procedimiento de reactor en etapas fluidizado por alimentación gaseosa Spherilene de LyondellBasell, y la última parte de la polimerización del procedimiento de reacción en etapas Borstar PE de Borealis.

5

10 Parámetros y operación del reactor de fase gaseosa

La elevada actividad del sistema catalítico de polimerización con comonomero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 permite que se lleve a cabo la polimerización eficiente en fase gaseosa. Preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 2500 g de polímero por g de sistema catalítico sólido. Todavía más preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 3500 g de polímero/g de sistema catalítico sólido, por ejemplo al menos 5000 g de polímero/g de sistema catalítico sólido. El límite superior no es crítico, pero puede estar en el orden de 100000 g de polímero/g de sistema catalítico sólido. Preferiblemente, la productividad del sistema catalítico total es al menos 1000 g de polímero por g de sistema catalítico total. Todavía más preferiblemente, la productividad del catalizador sólido es al menos 1500 g de polímero/g de sistema catalítico total, por ejemplo al menos 2000 g de polímero/g de sistema catalítico total. El límite superior no es crítico, pero puede ser del orden de 20000 g de polímero/g de sistema catalítico total.

15

20

Ventajosamente, el procedimiento transcurre típicamente sin ensuciamiento del reactor.

Las condiciones para llevar a cabo la polimerización en fase gaseosa están bien consolidadas en la técnica. La temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de 30 a 120°C, por ejemplo 50 a 100°C. La presión manométrica total está preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bares, por ejemplo 10 a 40 bares. La presión parcial de monómero total está preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 bares, por ejemplo de 3 a 10 bares. El tiempo de residencia en cada reactor de fase gaseosa está preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 7 horas, más preferiblemente 0,5 a 4 horas, todavía más preferiblemente 0,7 a 3 horas, por ejemplo 0,9 a 2 horas.

25

El hidrógeno también se alimenta preferiblemente en el reactor para funcionar como un regulador del peso molecular. La relación molar entre la concentración de hidrógeno y la alimentación de etileno en el sistema del reactor es preferiblemente 1:1000-1:1.

30

La concentración en el gas en el reactor del monómero principal, etileno, es preferiblemente 10-70% en moles, más preferiblemente 20-50% en moles, mientras que la concentración del comonomero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es preferiblemente 1-70% en moles, más preferiblemente 5-50% en moles.

Preferiblemente, el nitrógeno también está presente en el reactor. Por ejemplo, funciona como un gas de inundación.

35

Preferiblemente, también se alimenta al reactor un hidrocarburo saturado de C₃₋₈. De forma particularmente preferible, se alimenta al reactor un alcano de C₃₋₆ (por ejemplo propano, n-butano). Funciona para incrementar la eficiencia de la transferencia de calor, eliminando de ese modo calor de forma más eficiente desde el interior del reactor.

40

Preferiblemente, la reacción de polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo como un proceso continuo o semicontinuo. De este modo, los monómeros, el hidrógeno y otros gases opcionales se alimentan preferiblemente de forma continua o semicontinua en el reactor. Preferiblemente, el sistema catalítico también se alimenta de forma continua o semicontinua en el reactor. Todavía más preferiblemente, el polímero se elimina del reactor de forma continua o semicontinua. Por de forma semicontinua se quiere decir que la adición y/o eliminación está controlada de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo entre 20 segundos y 2 minutos, durante al menos 75% (por ejemplo 100%) de la duración de la polimerización.

45

De este modo, en un procedimiento preferido, los componentes catalíticos o el sistema catalítico se inyecta en el reactor a una velocidad igual a su velocidad de eliminación del reactor. Una ventaja del procedimiento descrito aquí, sin embargo, es que debido a que se puede usar menos sistema catalítico por kg de polímero producido, se elimina menos sistema catalítico del reactor junto con el polímero. Los interpolímeros obtenidos directamente del reactor o reactores de polimerización comprenden por lo tanto menos impurezas que derivan del sistema catalítico.

50

Cuando se usa en una polimerización en fase gaseosa de un comonomero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3, el sistema catalítico de la polimerización descrito aquí da una actividad muy elevada, permitiendo una productividad elevada (g de polímero/g de sistema catalítico). En consecuencia, se requieren en el reactor concentraciones relativamente bajas de sistema catalítico. Preferiblemente, la concentración del sistema catalítico total en la polimerización en fase gaseosa es menor que 1 kg/tonelada de polímero, todavía más preferiblemente menor que 0,8 kg/tonelada de polímero, por ejemplo menor que 0,5 kg/tonelada de polímero.

55

Como se menciona anteriormente, la reacción de polimerización en fase gaseosa comprende preferiblemente un hidrocarburo saturado de C₃₋₈, tal como un alqueno de C₃₋₆. La función del hidrocarburo saturado de C₃₋₈ es incrementar la eficiencia de eliminación de calor en el reactor de fase gaseosa. El enfriamiento de las partículas se logra haciendo circular el hidrocarburo saturado de C₃₋₈ en el reactor a través de la zona de polimerización, donde recoge calor de las partículas, hacia una zona de enfriamiento, donde se enfría, y entonces se recicla. Este proceso es importante puesto que si cualquier partícula se sobrecalienta suficientemente se fundirá y se pegará junto con otra partícula o con la pared del reactor, es decir, se aglomerará. Los hidrocarburos de C₃₋₆ tienen una capacidad de calor específico mayor que el nitrógeno, y se ha encontrado que funcionan de forma más eficiente para eliminar el calor que por ejemplo el nitrógeno.

De este modo, en una polimerización típica en fase gaseosa, además de los monómeros, habitualmente se añade una concentración sustancial de hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alcano de C₃₋₆. Por ejemplo, la concentración de hidrocarburo saturado de C₃₋₈ en el reactor puede ser del orden de 5-60% en moles.

Ahora se ha encontrado, sin embargo, que alquenos de C₄₋₁₀ sustituidos en 3, tales como 3-metil-but-1-eno, pueden actuar como un medio eficaz *in situ* para eliminar calor. Es posible, y en muchos casos preferible, utilizar una presión parcial relativamente elevada de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 en la polimerización en fase gaseosa, y se ha encontrado que sirve como un medio para eliminar calor del reactor. Esto es una ventaja adicional de usar un comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 en lugar de por ejemplo un 1-buteno o 1-hexeno lineal. De esta manera, el enfriamiento se puede mejorar, y se puede reducir la cantidad de hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alqueno de C₃₋₆. La ventaja de eliminar la adición de hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alcano de C₃₋₆, es que este gas se debe adquirir, purificar, añadir, controlar, eliminar del reactor y del polímero, y separar de la mezcla gaseosa, especialmente en cantidades.

Una ventaja de la polimerización en fase gaseosa descrita anteriormente es por lo tanto que se puede llevar a cabo sin hidrocarburo saturado de C₃₋₈ adicional, o con menos hidrocarburo saturado de C₃₋₈ adicional. En polimerizaciones en fase gaseosa preferidas, la concentración de hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alcano de C₃₋₆, es por lo tanto menor que 20% en moles, más preferiblemente menor que 10% en moles, todavía más preferiblemente menor que 5% en moles. En algunos casos, sustancialmente puede no estar presente ningún hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alqueno de C₃₋₆.

En una polimerización en fase gaseosa preferida adicional, la relación molar de hidrocarburo saturado de C₃₋₈, por ejemplo alcano de C₃₋₆, a alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es menor que 2:1, preferiblemente menor que 1:1, más preferiblemente menor que 1:2, por ejemplo menor que 1:9.

La presión parcial de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 presente en el reactor de fase gaseosa es preferiblemente al menos 10% de la presión total, más preferiblemente al menos 20% de la presión total, por ejemplo al menos 40% de la presión total.

Por ejemplo, una polimerización en fase gaseosa se puede llevar a cabo en las siguientes condiciones:

- una concentración de alqueno de C₃₋₆ de 0,01-5% en moles
- una concentración de nitrógeno de 10-40% en moles,
- una concentración de etileno de 10-50% en moles,
- una presión parcial de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 (por ejemplo 3-metil-but-1-eno) de más de 20% de la presión total en el reactor, y
- una concentración de hidrógeno de 1-5% en moles.

Preferiblemente, la alimentación de alqueno de C₃₋₆ en el sistema de reactor de fase gaseosa (sistema de reactor + recirculación) es menor que 100 kg/tonelada de polietileno, preferiblemente menor que 30 kg/tonelada de polinucleótido, más preferiblemente menor que 10 kg/tonelada de polietileno.

Polimerización en fase de suspensión

La reacción de polimerización en suspensión se lleva a cabo preferiblemente en reactores de tanque agitado o de bucle circulante convencionales. Los procedimientos de polialquenos adecuados son, por ejemplo, el procedimiento de reactor de la suspensión de tanque por etapas Hostalen (en el que el sistema catalítico y el polímero se hacen pasar secuencialmente de reactor a reactor) para polietileno de LyondellBasell, el procedimiento para polietileno en reactor de la suspensión de tanque por etapas LyondellBasell-Maruzen, el procedimiento para polietileno en reactor de la suspensión de tanque por etapas Mitsui de Mitsui, el procedimiento de polietileno en suspensión de bucle único CPC de Chevron Phillips, el procedimiento en suspensión de bucle por etapas Innovene de Ineos, y en parte el procedimiento para polietileno en reactor de fase gaseosa y bucle en suspensión por etapas Borstar de Borealis.

La elevada actividad de los sistemas catalíticos descritos aquí anteriormente permite que se lleve a cabo la polimerización eficiente en suspensión. Preferiblemente, la productividad lograda, basado en el peso total (seco) del

sistema catalítico en el procedimiento de polimerización, es al menos 1 tonelada de polímero/kg de sistema catalítico. Todavía más preferiblemente, la productividad del sistema catalítico total es al menos 2 toneladas de polímero/kg de sistema catalítico, por ejemplo al menos 3 toneladas de polímero/kg de sistema catalítico. El límite superior no es crítico pero puede ser del orden de 30 toneladas de polímero/kg de sistema catalítico. Ventajosamente, el proceso transcurre típicamente sin ensuciamiento del reactor.

Parámetros y operación del reactor de la suspensión

Las condiciones para llevar a cabo las polimerizaciones en suspensión están bien consolidadas en la técnica. La temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de 30 a 120°C, por ejemplo 50 a 100°C. La presente reacción estará preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bares, por ejemplo 10 a 70 bares. El tiempo de residencia en el reactor o reactores (es decir, en la sección de polimerización) está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, por ejemplo 1 a 4 horas. El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo -50 a 100°C. Los diluyentes preferidos incluyen n-hexano, isobutano y propano, especialmente isobutano.

El hidrógeno también se alimenta preferiblemente en el reactor para funcionar como un regulador del peso molecular. La relación molar entre la alimentación de hidrógeno y la alimentación del etileno en el sistema del reactor es 1:10000-1:10.

Preferiblemente, la reacción de polimerización se lleva a cabo como un proceso continuo o semicontinuo. De este modo, los monómeros, diluyente e hidrógeno se alimentan preferiblemente de forma continua o de forma semicontinua en el reactor. Preferiblemente, el sistema catalítico también se alimenta de forma continua o de forma semicontinua en el reactor. Todavía más preferiblemente, la suspensión de polímero se elimina de forma continua o semicontinua del reactor. Por de forma semicontinua se quiere decir que la adición y/o eliminación está controlada de manera que se producen a intervalos de tiempo relativamente cortos en comparación con el tiempo de residencia del polímero en el reactor, por ejemplo entre 20 segundos y 2 minutos, para al menos 75% (por ejemplo 100%) de la duración de la polimerización.

De este modo, en un procedimiento preferido, el sistema catalítico se inyecta preferiblemente en el reactor a una velocidad igual a su velocidad de eliminación del reactor. Una ventaja de la invención descrita aquí, sin embargo, es que, debido a que se puede usar menos sistema catalítico por kg de polímero producido, se elimina menos sistema catalítico del reactor junto con el polímero. Los interpolímeros obtenidos directamente de la polimerización comprenden por lo tanto menos impurezas que derivan del sistema catalítico.

Cuando se usan con un comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3, los sistemas catalíticos descritos aquí dan una actividad muy elevada, permitiendo una productividad elevada (tonelada de polímero/kg de sistema catalítico). En consecuencia, se requieren en el reactor concentraciones relativamente bajas del sistema catalítico. Preferiblemente, la concentración del sistema catalítico en la polimerización en suspensión es menor que 0,3 kg/tonelada de suspensión, aún más preferiblemente menor que 0,2 kg/tonelada de suspensión, por ejemplo menor que 0,1 kg/tonelada de suspensión. Preferiblemente, la concentración del sistema catalítico es al menos 0,01 kg/tonelada de suspensión. Preferiblemente, la concentración de polímero presente en el reactor durante la polimerización está en el intervalo de 15 a 55% en peso basado en la suspensión total, más preferiblemente 25 a 50% en peso basado en la suspensión total. Tal concentración se puede mantener controlando la velocidad de adición de monómero, la velocidad de adición de diluyente y sistema catalítico, y, en cierto grado, la velocidad de eliminación de la suspensión de polímero del reactor de la suspensión.

Polimerización en fase de disolución

La polimerización se puede llevar a cabo en disolución (es decir, con el polímero en disolución en un disolvente), particularmente cuando se usa un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta. Las condiciones para llevar a cabo la polimerización en fase de disolución están bien consolidadas en la técnica. La temperatura de reacción es preferiblemente 120-250°C. El disolvente es preferiblemente un hidrocarburo de C₆₋₁₀ saturado o una mezcla de los mismos. El tiempo de residencia en el reactor o reactores está preferiblemente en el intervalo de 1-30 minutos. La presión parcial de monómero es preferiblemente 20-150 bares. La concentración de polímero es preferiblemente 5-20% en peso. Además del disolvente, del comonómero o comonómeros y de los componentes del sistema catalítico, opcionalmente se puede alimentar hidrógeno al reactor.

Opcionalmente se pueden emplear sistemas de múltiples reactores. Cuando se usan, los sistemas de reactores de múltiples etapas están preferiblemente en una disposición en paralelo.

Tras la polimerización, los líquidos (disolvente y comonómero) se vaporizan preferiblemente del polímero. El polímero se mezcla preferiblemente con aditivos y se peletiza según se explica con más detalle más abajo.

Polimerización de múltiples etapas

El interpolímero se puede preparar en una polimerización de una sola etapa, o en una polimerización de múltiples etapas.

5 Cuando un polímero se produce en un procedimiento de múltiples etapas, los reactores pueden estar en paralelo o en serie, pero se prefiere una disposición en serie, por ejemplo para la polimerización en suspensión o en fase gaseosa. Para la polimerización en disolución, se prefiere una disposición en paralelo. Si los componentes poliméricos se producen en una disposición en paralelo en la polimerización en disolución, sus disoluciones se mezclan preferiblemente para la homogeneización antes de la extrusión.

10 Una polimerización de múltiples etapas puede comprender la polimerización en suspensión descrita anteriormente en combinación con una o más polimerizaciones adicionales. De este modo, por ejemplo, se pueden llevar a cabo dos polimerizaciones en suspensión secuencialmente (por ejemplo en los procedimientos en suspensión Mitsui, Hostalen o Innovene), o una etapa de polimerización en suspensión puede estar seguida de una etapa de polimerización en fase gaseosa como se describe anteriormente (por ejemplo en los procedimientos Borstar o Spheripol). Como alternativa, una polimerización en suspensión puede estar precedida por una polimerización en fase gaseosa. Todavía una posibilidad adicional es que se lleven a cabo secuencialmente dos polimerizaciones en fase gaseosa.

15 Cuando un polímero se produce en un procedimiento de múltiples etapas secuenciales, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, los componentes poliméricos producidos en los diferentes reactores tendrán cada uno su propia distribución de pesos moleculares y su peso molecular medio ponderal. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico resultante total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos distintos o al menos un ensanchamiento de la
20 distribución de pesos moleculares de cada componente polimérico por sí mismo. El producto de una polimerización de múltiples etapas es habitualmente un polialqueno multimodal.

25 Las condiciones preferidas para las polimerizaciones en suspensión y en fase gaseosa en un procedimiento de múltiples etapas son las mismas que las descritas anteriormente. Sin embargo, es posible no añadir comonomero a una etapa de una polimerización de múltiples etapas. Cuando no está presente el comonomero en una etapa de una polimerización de múltiples etapas, el componente polimérico de esa etapa es un homopolímero de etileno.

30 Los procedimientos por etapas para polietileno producen preferiblemente una combinación de un componente principal A de menor peso molecular y menor contenido de monómero (se prefiere especialmente cero cuando se producen productos finales de densidad mayor que 940 g/dm^3), y un componente principal B de mayor peso molecular y mayor contenido de comonomero. El componente A se obtiene preferiblemente en un reactor A', en el que el nivel de hidrógeno es mayor y el nivel de comonomero menor que en el reactor B', en el que se obtiene el componente B. Si el reactor A' antecede a B', se prefiere que el hidrógeno se separe del flujo de polímero desde A' a B'. Si el reactor B' antecede a A', entonces preferiblemente no se añade comonomero extra para el reactor B', y se prefiere eliminar una parte significativa del comonomero no convertido desde el flujo de polímero desde B' a A'.
35 También se prefiere que se use el alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 en el reactor en el que se produce el polímero con la incorporación más elevada de comonomero, y especialmente preferido en todos los reactores del procedimiento en los que se usa comonomero.

40 Cuando se utiliza una polimerización de dos etapas, el componente polimérico de menor peso molecular se produce preferiblemente en el reactor de la suspensión, como se describe en detalle anteriormente. El componente de mayor peso molecular se puede producir en otro reactor de la suspensión, o en un reactor de fase gaseosa. El componente de mayor peso molecular se produce típicamente usando una menor alimentación de hidrógeno/monómero. Los reactores se pueden conectar en paralelo o en serie, pero preferiblemente se conectan en serie, especialmente si hay reactores de suspensión o de fase gaseosa o una combinación de los dos. Preferiblemente, en ambos reactores se usa el mismo sistema catalítico. Preferiblemente, el sistema catalítico se alimenta solamente en el primer reactor y fluye desde éste, junto con el polímero, al siguiente reactor o reactores en la secuencia. El componente de mayor peso molecular puede ser un interpolímero (por ejemplo copolímero) y homopolímero. Preferiblemente, es un copolímero, y más preferiblemente es un copolímero que comprende un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 como se describe aquí anteriormente.
45

Preferiblemente, sin embargo, el interpolímero se obtiene en una polimerización de una sola etapa. Todavía más preferiblemente, el interpolímero se obtiene en una polimerización en fase de suspensión.

50 Los polímeros multimodales se pueden preparar como alternativa usando dos o más catalizadores de Ziegler Natta y/o de óxido de cromo diferentes en un único reactor, o usando un catalizador de múltiples sitios como se describe anteriormente.

55 Como alternativa, los sistemas catalíticos de múltiples sitios, como se describen anteriormente, se pueden usar para preparar polímeros multimodales. En este caso, a fin de lograr las propiedades óptimas del polímero, especialmente en un sistema de un solo reactor, es preferible que el sistema catalítico de múltiples sitios tenga una relación tan alta como sea posible entre la incorporación de un comonomero que se incorpora más en un sitio I y en otro sitio II que se incorpora menos. Sorprendentemente se ha encontrado que el comonomero de alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 como se describe anteriormente, para numerosas combinaciones de sitios activos, da una mayor relación en comparación con la reacción correspondiente usando comonomeros convencionales como 1-buteno y 1-hexeno. Por

lo tanto, es especialmente favorable el uso de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 con un sistema catalítico de múltiples sitios.

5 Por lo tanto, el polímero multimodal se puede obtener en un único reactor o en un sistema de dos o más reactores, por ejemplo un procedimiento de reactores por etapas. Preferiblemente, sin embargo, se usa un procedimiento de un solo reactor (excepto reactores de prepolimerización opcionales que obtienen menos del 7% del polímero total).

Otra posibilidad es mezclar diferentes interpolímeros como se describen aquí anteriormente, por ejemplo antes de la peletización. Sin embargo, el mezclado es menos preferible a la producción de polímero multimodal, por ejemplo mediante polimerización de múltiples etapas.

Polímeros multimodales y unimodales

10 Los interpolímeros multimodales como se describen aquí anteriormente, especialmente aquellos en los que el componente polimérico A de mayor peso molecular tiene un mayor contenido de comonomero que el componente B de menor peso molecular, pueden en algunos casos poseer ciertas ventajas con respecto a los interpolímeros unimodales.

15 En comparación con un interpolímero unimodal, a la misma densidad (rigidez) y a la misma facilidad elevada de extrusión con respecto a procedimientos de tornillo de extrusora y matriz, se puede preparar un interpolímero multimodal que comprende etileno y un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 que tiene una mayor resistencia al agrietamiento por estrés, al fallo de tensión circunferencial y a la tenacidad en la fractura, y/o al crecimiento lento de la grieta. Tales interpolímeros son particularmente útiles en aplicaciones de película en las que permiten la resistencia mejorada al impacto y a menudo la resistencia mejorada al desgarro.

20 Los interpolímeros multimodales como se describen aquí anteriormente también pueden mostrar propiedades sellantes mejoradas (por ejemplo, menor temperatura mínima de sellado, amplitud del intervalo de la temperatura de sellado) en comparación con un polímero unimodal de la misma densidad y facilidad de extrusión. Esto es útil en la fabricación de películas.

Requisitos aguas abajo y proceso

25 Cuando el producto polimérico final se obtiene del reactor o reactores, el polímero se retira de él o de ellos y preferiblemente se separan componentes líquidos y/o volátiles del mismo mediante separación, volatilización instantánea y/o filtración. Por ejemplo, para los procedimientos en suspensión y en fase gaseosa, el polímero se elimina de la sección de reactores y, para eliminar los volátiles, preferiblemente se filtra o se volatiliza de forma instantánea. Para los procedimientos en suspensión, el diluyente también se separa preferiblemente del polímero mediante volatilización instantánea o filtración.

30 Preferiblemente, el polímero no se somete a una etapa de eliminación de cenizas, es decir, a lavado con un alcohol, opcionalmente mezclado con un líquido hidrocarbonado, o agua.

Preferiblemente, el polímero se seca (por ejemplo para eliminar restos de líquidos y gases del reactor).

35 En los procedimientos en suspensión y en fase gaseosa, a fin de que el polímero se pueda manipular sin dificultad, tanto en como aguas abajo del procedimiento de polimerización, el polvo polimérico del reactor o reactores debería estar en un estado que fluya libremente, preferiblemente que tenga partículas relativamente grandes de densidad aparente elevada, por ejemplo teniendo menos del 10% en peso del polímero un tamaño menor que 100 μm, y siendo la densidad aparente suelta seca mayor que 300 kg/m³.

40 Para procedimientos en disolución, el disolvente se elimina preferiblemente mediante volatilización instantánea, y la masa fundida se transporta directamente al peletizador tras la aditivación.

La parte principal de los componentes líquidos y gaseosos que abandonan el reactor o reactores con el polímero, incluyendo comonomero sin convertir, se recicla nuevamente a la sección de polimerización.

45 Preferiblemente, estos procedimientos, procedentes de la polimerización hasta la salida de la extrusora de peletización, se llevan a cabo en una atmósfera de gas inerte (por ejemplo N₂). Antes de la peletización, el polímero está en contacto preferiblemente con menos de 1 kg/tonelada, todavía más preferiblemente menos de 0,1 kg/tonelada, de agua o alcohol. Antes de la extrusión, el polímero preferiblemente no está en contacto con ácido.

Aditivos y peletización

50 Preferiblemente se añaden antioxidantes (estabilizantes del procedimiento y antioxidantes a largo plazo) al polímero, por ejemplo antes de la peletización. Opcionalmente se pueden añadir al polímero otros aditivos (agentes contra el bloqueo, lotes madre de color, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, cargas, absorbentes de la radiación UV, lubricantes, neutralizantes de ácidos, fluoroelastómero y otros auxiliares del procesamiento de polímeros (PPA), estabilizantes de la radiación UV, depuradores de ácidos, agentes nucleantes).

Como antioxidante, se pueden usar para este fin todos los tipos de compuestos conocidos, tales como fenoles estéricamente impedidos o semiimpedidos, aminas aromáticas, aminas alifáticas estéricamente impedidas, fosfitos/fosfonitos orgánicos y compuestos que contienen azufre (por ejemplo tioéteres).

5 Preferiblemente, el antioxidante o antioxidantes se seleccionan del grupo de fosfitos/fosfonitos orgánicos y fenoles estéricamente impedidos o semiimpedidos, es decir, fenoles que comprenden dos o un resto voluminoso, respectivamente, en posición orto con respecto al grupo hidroxilo, y compuestos que contienen azufre.

Los ejemplos representativos de compuestos fenólicos estéricamente impedidos incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo; 3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benzeno; bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de 2,2'-tioidietileno; (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmonooetil-fosfonato) de calcio; isocianurato de 1,3,5-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencilo); éster glicólico de bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxio-3'-terc-butilfenil)butanoico); 4,4'-tiobis(2-terc-butil-5-metilfenol); 2,2'-metileno-bis(6-(1-metil-ciclohexil)para-cresol); N,N'-hexametilenbis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxio-hidrocinaamida); 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol; 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-terc-butilfenol); 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxio-5-terc-butilfenil)butano; 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxio-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona; 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc-butil-4-hidroxio-5-metilfenil)propionilo)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano; bis(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenceno-propanoato) de 1,6-hexanodiol; 2,6-di-terc-butil-4-nonilfenol; triéster del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxiohidrocinaámico con 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triona; 4,4'-butilideno-bis(6-terc-butil-3-metilfenol); 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol); 2,2-bis(4-(2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxiohidrocinaamilo)etoxifenil))propano; bis-(3-terc-butil-4-hidroxio-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol; ésteres de 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxio-alquilo lineal y ramificado de C₁₃₋₁₅ del ácido benzenopropanoico; 6,6'-di-terc-butil-2,2'-tioidi-p-cresol; ((3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)metil)fosfonato de dietilo; 4,6-bis(octiltiometil)o-cresol; ésteres de 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxio-alquilo lineal y ramificado de C₇₋₉ del ácido benzenopropanoico; 1,1,3-tris[2-metil-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionilo]etil]-5-t-butilfenil]butano; y un producto de reacción butilado de p-cresol y dicitopentadieno.

25 Entre esos compuestos, se prefiere especialmente que los siguientes compuestos antioxidantes de tipo fenólico se incluyan en los polímeros: tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo; 3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)benzeno; 1,3,5-tris(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencil)isocianurato, éster glicólico del bis-(ácido 3,3-bis-(4'-hidroxio-3'-terc-butilfenil)butanoico); y 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(beta-(3-terc-butil-4-hidroxio-5-metilfenil)propionilo)etil)-2,4,8,10-tetraoxaespíro(5,5)undecano.

Los antioxidantes de fosfito/fosfonito orgánico preferidos contienen un resto fosfito o un resto fosfonito. Los ejemplos representativos de antioxidantes preferidos de fosfito/fosfonito incluyen fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo); 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritilo; difosfito de diestearilpentaeritritilo; fosfito de tris-nonilfenilo; difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo; fosfito de 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenil)octilo; 1,1,3-tris(2-metil-4-ditridecilo-fosfito-5-t-butilfenil)butano; fosfito de 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecilo);

40 difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritilo; éster etílico del ácido bis(2-metil-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenil)fosforoso; tris(3,3',5,5'-tetra-t-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito) de 2,2',2''-nitrotrietilo; éster de 2,4,6-tri-t-butilfenilo, butilideno-bis(4,6-di-t-butilfenilo) del ácido fosforoso; difosfito de bis(2,4,6-tri-t-butilfenil)-pentaeritritilo fluorofosfonito de; 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-t-butilfenilo), 6-(3-terc-butil-4-hidroxio-5-metilfenil)propoxi)-2,4,8,10-tetra-terc-butildibenzo(d,t)(1.3.2)dioxafosfepina; y 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butil-5-metil-fenilo).

45 Entre los compuestos mencionados anteriormente, se prefiere que los siguientes compuestos antioxidantes de fosfito/fosfonito se incluyan en los polímeros: 4,4'-bifenileno-di-fosfonito de tetraquis-(2,4-di-t-butilfenilo); difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo; difosfito de diestearil-pentaeritritilo; y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritilo.

Como antioxidante, se puede usar un único compuesto o una mezcla de compuestos. De forma particularmente preferible, el polímero comprende un compuesto fenólico estéricamente impedido y un compuesto de fosfito/fosfonito.

50 La persona experta puede determinar fácilmente una cantidad apropiada de antioxidante a incluir en los polímeros. Como se explica anteriormente, sin embargo, los polímeros comprenden menos restos de sistema catalítico que una película de la misma densidad y MFR obtenida con 1-buteno como comonomero; de este modo es posible añadirles menos antioxidante (es decir, el polímero posee una mayor estabilidad inherente). De este modo, un antioxidante fenólico estéricamente impedido se puede usar en una cantidad de 200-1000 ppm en peso, más preferiblemente 300-800 ppm en peso, por ejemplo 400-600 ppm en peso o alrededor de 500 ppm en peso. La cantidad de antioxidante de fosfito/fosfonito orgánico presente en el polímero es preferiblemente 50-500 ppm en peso, más preferiblemente 100-350 ppm en peso, y lo más preferible 150-250 ppm en peso.

Los antioxidantes mencionados anteriormente se prefieren particularmente cuando la cantidad de metal de transición presente en el polímero es suficiente para acelerar las reacciones de oxidación, por ejemplo cuando el nivel de metal

de transición en el polímero es mayor que 1 μmol de metal de transición por kg de polímero, más típicamente más de 2 μmoles de metal de transición por kg de polímero, por ejemplo más de 6 μmoles de metal de transición por kg de polímero. Tales niveles de metales de transición pueden aparecer ya que los interpolímeros se preparan a menudo sin una etapa de lavado (por ejemplo eliminación de cenizas).

5 Otros polímeros preferidos comprenden un lubricante. Los lubricantes preferidos incluyen sales de ácidos grasos (por ejemplo estearato de Ca o de Mg) y auxiliares del procesamiento del polímero (PPAs). Un PPA preferido es un fluoropolímero, por ejemplo como el disponible de Dyneon como FX 5922. La cantidad de lubricante presente en el polímero es preferiblemente 100-500 ppm en peso, más preferiblemente 300-450 ppm en peso.

10 El polímero o mezcla de polímeros se extruye preferiblemente y se granula en peletes, preferiblemente tras la aditivación. En esta etapa, se puede usar cualquier extrusora conocida en la técnica; sin embargo, se prefieren extrusoras de doble tornillo. Una extrusora de doble tornillo preferida es una extrusora de doble tornillo que giran en sentido contrario. Preferiblemente, los peletes resultantes tienen una densidad aparente elevada, por ejemplo más de 500 kg/m^3 , y una pequeña cantidad de finos, por ejemplo menos del 10% en peso del polímero tiene un tamaño menor que 2 mm.

15 Ventaja de la producción de interpolímero

Como se explica anteriormente, se sabe que el comportamiento mecánico de las películas poliméricas se mejora incrementando el peso molecular de comonomero en el orden propileno, buteno, hexeno y octeno. Sin embargo, cuanto mayor es el peso molecular del comonomero, más difícil es producir el copolímero económicamente.

20 Para obtener polímero puro, los restos de comonomero no incorporado en aquél deberían ser bajos. Sin embargo, cuanto mayor es el peso molecular del comonomero, mayor es su solubilidad en el polímero a una presión parcial dada. Para los procedimientos de polimerización en forma de partículas (procedimientos de polimerización en suspensión y en fase gaseosa), la eliminación de monómero no incorporado se realiza típicamente secando en contracorriente el polvo de polímero con N_2 , un proceso en el que se está típicamente próximo al equilibrio entre el comonomero en el gas y el comonomero disuelto en la fase polimérica. Por tanto, un incremento en el peso molecular del comonomero hace el secado mucho más difícil, y en la práctica por esta razón no se usa octeno en la polimerización en forma de partículas. Por lo tanto, 1-hexeno y 1-buteno son los más usados habitualmente, especialmente 1-buteno, que se puede separar de forma relativamente fácil, es decir, con una alimentación baja razonable de N_2 en comparación con el flujo de polímero, a una temperatura en cierto modo por debajo de la temperatura de aglomeración del polvo de polímero.

30 Una ventaja adicional de las películas de la invención es por lo tanto que comprenden un alqueno de C_{4-10} sustituido en 3, tal como 3-metil-1-buteno, que es más volátil que el hexeno y octeno, y por lo tanto es más fácil de separar del producto polimérico.

Composición y propiedades del interpolímero

35 La cantidad de monómero de etileno presente en el interpolímero es preferiblemente 60-99,99% en peso, más preferiblemente 70-99,9% en peso, todavía más preferiblemente 80-99,5% en peso, por ejemplo 93-99,0% en peso.

40 La cantidad de monómero de alqueno de C_{4-10} sustituido en 3 (por ejemplo 3-metil-1-buteno) presente en el interpolímero es preferiblemente 0,01 a 40% en peso, más preferiblemente 0,1-30% en peso, todavía más preferiblemente 0,5-20% en peso, por ejemplo 0,5-6,5% en peso, o menos de 7% en peso. Si el interpolímero comprende dos tipos de alquenos de C_{2-8} (por ejemplo etileno y 1-buteno), el alqueno de C_{2-8} en la cantidad minoritaria (por ejemplo 1-buteno) está presente preferiblemente en una cantidad de 0,1-20% en peso, todavía más preferiblemente 0,5-10% en peso, por ejemplo 1-7% en peso.

Cuando se señala aquí que la cantidad de un monómero dado presente en un polímero es una cierta cantidad, se entenderá que el monómero está presente en el polímero en la forma de una unidad repetida. El experto puede determinar fácilmente lo que es la unidad repetida para cualquier monómero dado.

45 Preferiblemente, el interpolímero tiene una cristalinidad, según se mide mediante DSC, de 10-90%, más preferiblemente 15-75%, lo más preferible 25-70%.

La densidad del interpolímero está preferiblemente en el intervalo $890-965 \text{ kg/m}^3$, todavía más preferiblemente en el intervalo $915-950 \text{ kg/m}^3$, por ejemplo $925-940 \text{ kg/m}^3$.

50 La MFR_2 del interpolímero está preferiblemente en el intervalo 0,002-2000 g/10 min., más preferiblemente en el intervalo 0,05-500 g/10 min., todavía más preferiblemente 0,15-49 g/10 min., por ejemplo 0,3-5 g/10 min.

La MFR_{21} del interpolímero es preferiblemente mayor que 0,05 g/10 min., más preferiblemente mayor que 0,1 g/10 min., todavía más preferiblemente mayor que 1 g/10 min.

La temperatura de fusión del interpolímero está preferiblemente en el intervalo 110-140°C, todavía más preferiblemente en el intervalo 115-135°C, por ejemplo 120-130°C.

El Mn del interpolímero de la invención está preferiblemente en el intervalo 5000-200000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo 8000-100000 g/mol, por ejemplo 12000-50000 g/mol.

5 El Mw del interpolímero está preferiblemente en el intervalo 30000-800000 g/mol, todavía más preferiblemente en el intervalo 50000-150000 g/mol, por ejemplo 90000-130000 g/mol.

La Mw/Mn del interpolímero está preferiblemente en el intervalo 4-50, más preferiblemente en el intervalo 5-30, por ejemplo 6-15.

Preferiblemente, el interpolímero de la presente invención es unimodal.

10 El interpolímero como se describe aquí anteriormente es también particularmente adecuado para la reticulación en comparación con otros polímeros de un solo sitio o de Ziegler Natta obtenidos usando como comonómeros alquenos lineales convencionales. La reticulación se puede llevar a cabo en los artículos en su forma geométrica final, por ejemplo mediante el uso de radicales, ya sea mediante radiación, principalmente radiación gamma, o a temperatura elevada mediante descomposición de peróxidos.

15 El interpolímero se obtiene con pureza elevada. De este modo, el interpolímero contiene sólo cantidades muy bajas de restos de catalizador o de sistema catalítico (es decir, ceniza). Preferiblemente, la cantidad de ceniza del sistema catalítico en el interpolímero, y por lo tanto en la película, es menor que 1000 ppm en peso, todavía más preferiblemente menor que 500 ppm en peso, por ejemplo menor que 300 ppm en peso. Por ceniza del sistema catalítico se quiere decir la ceniza procedente del precursor del sitio activo, del activador, del soporte o de otro material de construcción de partículas catalíticas y cualesquiera otros componentes del sistema catalítico presente en el polímero tras la polimerización y antes de cualquier etapa de lavado, eliminación de cenizas o aditivación.

20 Los metales de transición son dañinos en las películas en concentraciones mucho menores, puesto que actúan como aceleradores para la degradación del polímero mediante oxígeno y temperatura, dando decoloración y reduciendo o destruyendo propiedades mecánicas. Una ventaja particular de las películas de la presente invención es que contienen cantidades muy bajas de metal de transición. Los interpolímeros, y por lo tanto las películas, comprenden preferiblemente menos de 300 μ moles de metal de transición por kg de polímero, más preferiblemente menos de 200 μ moles de metal de transición por kg de polímero, todavía más preferiblemente menos de 150 μ moles de metal de transición por kg de polímero, por ejemplo menos de 100 μ moles de metal de transición por kg de polímero.

30 Preparación de película

Se pueden añadir componentes poliméricos y/o aditivos adicionales opcionales al polímero en la etapa de extrusión de la película, especialmente auxiliares del procesamiento del polímero, lubricantes externos y agentes contra el bloqueo. Preferiblemente, se añaden componentes poliméricos adicionales como se explica con más detalle más abajo.

35 Las películas de la presente invención pueden ser películas de una sola capa o de múltiples capas. Para formar películas de múltiples capas, la composición del interpolímero descrita aquí anteriormente se puede coextruir, es decir, la composición del interpolímero como se describe aquí anteriormente se alimenta en la matriz de extrusión de la película con al menos algún otro material de película, cada uno procedente de una extrusora de alimentación distinta, para obtener una película de múltiples capas, que contiene dos o más capas. Después del propio proceso de extrusión (ya sea que se produzca una película de una sola capa o de múltiples capas), la película se puede estirar monoaxialmente o biaxialmente para mejorar las propiedades mecánicas y ópticas.

Como alternativa, las películas se pueden preparar mediante laminación. Las películas de múltiples capas se pueden preparar, por ejemplo, mediante laminación de una película de múltiples capas coextruida.

45 Las películas de la presente invención se pueden preparar mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo moldeo o soplado. Preferiblemente, las películas se preparan mediante soplado.

Película moldeada

50 Las películas de la presente invención se pueden preparar usando técnicas de moldeo, tal como un procedimiento de moldeo de rodillo enfriador. Por ejemplo, una composición que comprende el interpolímero descrito aquí anteriormente se puede extruir en un estado fundido a través de una matriz plana, y después se puede enfriar para formar una película. El experto está al tanto de las condiciones de moldeo típicas. Típicamente, sin embargo, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 150 a 350°C, el espacio de la matriz está en el intervalo de 500-1300 μ m, y la relación de estiramiento está en el intervalo 50-200. El enfriamiento se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0-35°C.

Como ejemplo específico, las películas moldeadas se pueden preparar usando una máquina de línea de película moldeada comercial a escala piloto según lo siguiente. Los peletes de la composición del interpolímero se funden a una temperatura que oscila desde alrededor de 200 hasta 260°C, eligiéndose la temperatura de fusión específica para igualar a la viscosidad en fundido de los polímeros particulares. En el caso de una película moldeada de múltiples capas, las dos o más masas fundidas diferentes se transportan a un adaptador de coextrusión que combina los dos o más flujos de masas fundidas a una estructura coextruida de múltiples capas. Este flujo estratificado se distribuye a través de una matriz de extrusión de película colectora única hasta la anchura deseada. La abertura del espacio de la matriz es típicamente alrededor de 600 μm. El material se estira entonces hasta el calibre final. La relación de estiramiento del material es típicamente alrededor de 21:1 para películas de 40 μm. Entonces se puede usar una caja de vacío o cuchilla de aire para inmovilizar la masa fundida que sale de la abertura de la matriz a un rodillo de enfriamiento primario mantenido a alrededor de 32°C. La película polimérica resultante se recoge en un bobinador. El grosor de la película se puede monitorizar mediante un monitor de calibre, y la película se puede recortar en el borde mediante una recortadora. Si se desea, se puede usar uno o más tratadores opcionales para tratar la superficie de la película.

En The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Segunda Edición, A. L. Brody y K. S. Marsh, Ed., John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1997), se da un procedimiento y aparato de moldeo de rodillo enfriador, que se puede usar para formar una película de la presente invención modificado según los parámetros de procesamiento descritos anteriormente.

Aunque el moldeo de rodillo enfriador es un ejemplo, se pueden usar otras formas de moldeo.

Película soplada

Las películas de la invención se preparan preferiblemente mediante soplado según los procedimientos bien conocidos en la técnica. De este modo, la película se puede producir mediante extrusión a través de una matriz anular y soplando (por ejemplo con aire) en una película tubular formando una burbuja que se colapsa entre los rodillos de contacto tras la solidificación. La película se puede cortar en rodajas, se puede cortar o se puede convertir (es decir sellar) según se requiera. A este respecto se pueden usar técnicas convencionales de producción de películas.

El experto está al tanto de las condiciones típicas de soplado. Típicamente, sin embargo, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 a 240°C y el enfriamiento mediante un gas soplado (por ejemplo aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de línea de congelación de hasta 10 veces, típicamente 2 a 8 veces el diámetro de la matriz. La relación de soplado debería estar generalmente en el intervalo de 2 a 5, preferiblemente de 2,5 a 4.

Como un ejemplo específico, las películas sopladas se pueden preparar según lo siguiente. La composición del interpolímero descrita aquí anteriormente se introduce en una tolva de alimentación de una extrusora, tal como una extrusora Egan de 63,5 mm que se enfría con agua, se calienta con una resistencia, y tiene una relación L/D de 24:1. La película se puede producir usando una matriz Sano de 15,24 cm con un espacio de matriz de 2,24 mm, junto con un anillo de aire no ajustable no giratorio de orificio dual Sano. La película se extruye a través de la matriz en una película que se enfría soplando aire sobre la superficie de la película. La película se estira a partir de la matriz formando típicamente una película cilíndrica que se enfría, se colapsa y opcionalmente se somete a un proceso auxiliar deseado, tal como corte en tiras, tratamiento, sellado y/o impresión. La película acabada se puede enrollar en rodillos para el procesamiento posterior, o se puede alimentar en una máquina de bolsas y se puede convertir en bolsas.

El aparato para obtener una película soplada según la presente invención está disponible, por ejemplo, de Windmöller y Hölscher y de Alpine. Por supuesto, también se puede usar otro equipo formador de película soplada y los métodos correspondientes.

Estructura y composición de la película

El producto procedente del procedimiento de formación de la película puede ser una película de una sola capa o una película que comprende dos o más capas (es decir, una película de múltiples capas). En una película de múltiples capas, la composición polimérica de una capa es típicamente diferente de la de capas adyacentes, por ejemplo comprende diferentes componentes o los mismos componentes en relaciones diferentes.

En el caso de películas de una sola capa, pueden consistir en la composición del interpolímero descrita anteriormente, es decir, puede no comprender ningún otro componente polialquénico. Como alternativa, la composición del interpolímero se puede mezclar con uno o más componentes poliméricos.

En el caso de una película de múltiples capas, una o más de sus capas puede consistir en la composición del interpolímero descrita anteriormente, es decir, dicha capa puede no comprender ningún otro componente polialquénico. Como alternativa, la composición del interpolímero se puede mezclar con uno o más componentes poliméricos.

Otros componentes poliméricos

5 Las películas (de una sola capa y de múltiples capas) de la presente invención pueden comprender por lo tanto uno o más componentes polialquénicos. La película puede comprender, por ejemplo, un polietileno de baja densidad (LDPE). En el caso de una película de múltiples capas, el LDPE puede estar presente en una o más (por ejemplo todas) de sus capas.

10 LDPE se prepara usando un procedimiento con radicales a alta presión bien conocido que usa un compuesto generador de radicales tal como un peróxido. El químico experto en polímeros sabrá que LDPE es un término de la técnica. Se puede usar tanto LDPE obtenido en reactores tubulares como en reactores de autoclave, incluyendo sus copolímeros, por ejemplo copolímeros de etileno-acrilato de vinilo (EVA), etileno-acrilato de metilo (EMA), etileno-acrilato de butilo (EBA) y etileno-acrilato de etilo (EEA).

El LDPE presente en las películas de la presente invención tiene preferiblemente una densidad en el intervalo de 915-937 kg/m³, aún más preferiblemente 918-930 kg/m³, por ejemplo 920-924 kg/m³.

El LDPE presente en las películas de la presente invención tiene preferiblemente una MFR₂ en el intervalo de 0,2-4 g/10 min., aún más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., por ejemplo 0,7-1,0 g/10 min.

15 La cantidad de LDPE presente en una película de una sola capa de la invención puede ser 2 a 60% en peso, más preferiblemente 3 a 50% en peso, todavía más preferiblemente 4-25% en peso, por ejemplo 6-15% en peso.

En el caso de películas de múltiples capas, la cantidad de LDPE presente en cualquier capa dada puede ser 2 a 60% en peso, más preferiblemente 3 a 50% en peso, todavía más preferiblemente 4-25% en peso, por ejemplo 6-15% en peso.

20 Otros aditivos

25 Las películas de la presente invención pueden comprender adicionalmente aditivos convencionales tales como antioxidantes, agentes contra el bloqueo, lotes de color, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento (lubricantes externos), cargas, absorbentes de la radiación UV, lubricantes internos, neutralizadores de ácidos, fluoroelastómero y otros auxiliares del procesamiento del polímero (PPA), estabilizantes de la radiación UV, depuradores de ácidos, agentes nucleantes, etc. En el caso de una película de múltiples capas, el aditivo puede estar presente en una o más (por ejemplo todas) de sus capas.

Las películas preferidas pueden comprender lubricantes externos (agentes de deslizamiento), por ejemplo erucamida u oleamida, para disminuir la fricción de la película. El lubricante externo debería estar presente preferiblemente en una cantidad de 300-1500 ppm en peso.

30 Grosor de la película

En el caso de una película de múltiples capas, cada capa de la película puede tener un grosor de, por ejemplo, 2-200 μm, preferiblemente 5-70 μm, más preferiblemente 15-40 μm, por ejemplo 20-35 μm.

35 El grosor total de la película (de una sola capa o de múltiples capas) no es crítico, y depende del uso final. De este modo, las películas pueden tener un grosor de, por ejemplo, 10-300 μm, preferiblemente 15-150 μm, más preferiblemente 20-70 μm, por ejemplo 30-60 μm.

Propiedades de la película

Las películas de la invención tienen un balance deseable de propiedades.

40 Las películas de la invención muestran una resistencia razonable al impacto de dardo. La caída de dardo (ISO 7765/1) puede ser al menos 1 g/μm, preferiblemente al menos 1,1 g/μm, todavía más preferiblemente al menos 1,2 g/μm, por ejemplo al menos 1,3 g/μm. El límite superior de la caída de dardo no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 10 g/μm. En particular para una película soplada de 40 μm que consiste en un interpolímero como se describe aquí anteriormente, y particularmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo, la caída de dardo (ISO 7765/1) es preferiblemente al menos 1 g/μm, preferiblemente al menos 1,1 g/μm, todavía más preferiblemente al menos 1,2 g/μm, por ejemplo al menos 1,3 g/μm.

45 Las películas de la invención muestran una excelente resistencia a la tracción. La resistencia a la tracción en la MD (dirección de la máquina) (ISO 527-3) puede ser al menos 29 MPa, preferiblemente al menos 32 MPa, todavía más preferiblemente al menos 34 MPa, por ejemplo al menos 36 MPa. El límite superior de la resistencia a la tracción en la MD no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 100 MPa. En particular para una película soplada de 40 μm que consiste en un interpolímero como se describe aquí anteriormente, y particularmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo, la resistencia a la tracción en la MD (ISO 527-3) es preferiblemente al menos 29 MPa, preferiblemente al menos 32 MPa, todavía más preferiblemente al menos 34 MPa, por ejemplo al menos 36 MPa.

La resistencia a la tracción en la TD (dirección transversal) (ISO 527-3) puede ser al menos 27 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, todavía más preferiblemente al menos 32 MPa, por ejemplo al menos 34 MPa. El límite superior de la resistencia a la tracción en la TD no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 100 MPa. En particular para una película soplada de 40 μm que consiste en un interpolímero como se describe aquí anteriormente, y particularmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo, la resistencia a la tracción en la TD (ISO 527-3) es preferiblemente al menos 27 MPa, preferiblemente al menos 30 MPa, todavía más preferiblemente al menos 32 MPa, por ejemplo al menos 34 MPa.

Las películas de la invención muestran una excelente resistencia al desgarro. La resistencia al desgarro de Elmendorf en la MD (dirección de la máquina) (ISO 6383/2) puede ser al menos 0,018 N/μm, preferiblemente al menos 0,022 N/μm, todavía más preferiblemente al menos 0,025 N/μm, por ejemplo al menos 0,027 N/μm. El límite superior de la resistencia al desgarro no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 0,2 N/μm. En particular para una película soplada de 40 μm que consiste en un interpolímero como se describe aquí anteriormente, y particularmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo, la resistencia al desgarro en la MD (ISO 6383/2) es preferiblemente al menos 0,7 N, preferiblemente al menos 0,8 N, todavía más preferiblemente al menos 0,95 N, por ejemplo al menos 1,05 N.

La resistencia al desgarro de Elmendorf en la TD (dirección transversal) (ISO 6383/2) puede ser al menos 0,03 N/μm, preferiblemente al menos 0,04 N/μm, todavía más preferiblemente al menos 0,05 N/μm, por ejemplo al menos 0,06 N/μm. El límite superior de la resistencia al desgarro no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 4 N/μm. En particular para una película soplada de 40 μm que consiste en un interpolímero como se describe aquí anteriormente, y particularmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo, la resistencia al desgarro en la TD (ISO 6383/2) es preferiblemente al menos 1,7 N, preferiblemente al menos 1,9 N, todavía más preferiblemente al menos 2,1 N, por ejemplo al menos 2,3 N.

Las películas particularmente preferidas (por ejemplo 40 μm de grosor) de la invención satisfacen la siguiente ecuación:

$$\text{Desgarro} > A \cdot (\text{Grosor}) \cdot 10^{B \cdot (\text{Densidad} - 935)} \cdot \text{MFR}_2^C$$

en la que el desgarro es el desgarro de Elmendorf medido según ISO 6383/2 y dado en N, el grosor está en μm, la densidad se mide según ISO 1183:1987 (E), método D y está en g/dm³, MFR₂ se mide según ISO 1133 y se da en g/10 min. y en la dirección MD, B es -0,045, C es -0,2 y A es 0,015, y en películas particularmente preferidas A es 0,017, más preferiblemente 0,19, y todavía más preferiblemente 0,021. En la dirección TD, B es -0,02, C es -0,3 y A es 0,04, y en películas particularmente preferidas A es 0,045, más preferiblemente 0,050, y todavía más preferiblemente 0,055.

Las películas de la invención muestran adicionalmente propiedades de módulo de tracción elevado (0,05-1,05%, ASTM D 882-A) en las direcciones de la máquina y transversal. Estos son preferiblemente 250-600 MPa, más preferiblemente 320-450 MPa, por ejemplo 360-400 MPa, particularmente para una película soplada de 40 μm que consiste en el interpolímero como se describe aquí anteriormente, y especialmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo.

Las películas de la invención también tienen preferiblemente un esfuerzo elevado en la ruptura tanto en las direcciones de la máquina como transversal, por ejemplo al menos 600% en cualquier dirección (MD/TD), particularmente para una película soplada de 40 μm que consiste en el interpolímero como se describe aquí anteriormente, y especialmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo.

Las películas de la invención muestran preferiblemente una turbidez baja. La turbidez (ASTM D 1003) puede ser menor que 40%, preferiblemente menor que 45%, por ejemplo menor que 30%, particularmente para una película soplada de 40 μm que consiste en el interpolímero como se describe aquí anteriormente, y especialmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo. El límite inferior de turbidez no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 1%.

Las películas de la invención muestran preferiblemente un brillo elevado. El brillo (ASTM D 2457) puede ser mayor que 60%, preferiblemente mayor que 65%, por ejemplo mayor que 70%, particularmente para una película soplada de 40 μm que consiste en el interpolímero como se describe aquí anteriormente, y especialmente en el caso de una película preparada según el ejemplo 1 más abajo. El límite superior del brillo no es crítico, y puede ser, por ejemplo, 120%.

Aplicaciones de las películas

Películas industriales

Las películas de la presente invención se pueden usar como películas industriales, por ejemplo como películas de embalaje industriales, y como películas industriales no de embalaje. Los ejemplos de películas de embalaje industriales incluyen, por ejemplo, sacos de transporte, por ejemplo sacos de transporte de tareas pesadas (HDSS),

embalajes en forma de campana retráctiles, embalajes retráctiles, forros y película industrial retráctil. Los ejemplos de películas industriales no de embalaje incluyen, por ejemplo, películas para edificios y construcciones (por ejemplo membranas para el aire y la humedad, películas barrera y geomembranas), películas agrícolas, películas protectoras y películas técnicas.

5 Preferiblemente, las películas de la invención se usan en embalaje. Los sacos de transporte de tareas pesadas se pueden usar, por ejemplo, para embalar arena, cemento, piedras, compost, peletes poliméricos, etc.

La película usada para la producción de película industrial puede ser una película de una sola capa. En este caso, la MFR₂ de la composición del interpolímero a partir de la que se forma es preferiblemente 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,4-2,5 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,5-2 g/10 min. La densidad de la composición del interpolímero es preferiblemente 900-950 g/dm³, más preferiblemente 915-945 g/dm³, y más preferiblemente 920-940 g/dm³.

Más preferiblemente, sin embargo, la película usada para la producción de película industrial es una película de múltiples capas, obtenida preferiblemente mediante coextrusión. Utilizando más de una capa, se pueden optimizar las propiedades de la película global en mayor medida que con una estructura de una sola capa (monocapa). Esto significa que la película se puede hacer más fina sin sacrificar propiedades importantes.

15 Una película de múltiples capas preferida para uso en película industrial tiene la estructura aba, en la que:

(a): capa exterior

(b): capa central o capas centrales (b1b2b3)

(a) capa exterior

20 Las capas (a) comprenden preferiblemente 10-100% en peso de la composición del interpolímero descrita aquí anteriormente, más preferiblemente 50-100% en peso, y todavía más preferiblemente 70-95% en peso. Todavía más preferiblemente, al menos una de las capas (a), y más preferiblemente ambas, comprenden adicionalmente 3-30% en peso, más preferiblemente 5-20% en peso de LDPE como se describe aquí anteriormente. Preferiblemente, el componente de LDPE tiene una densidad de 880-930 kg/dm³ y una MFR₂₁/MFR₂ mayor que 30.

25 El interpolímero como se describe aquí anteriormente que está presente en las capas (a) tiene preferiblemente una MFR₂ de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad del interpolímero es preferiblemente 900-945 g/dm³, más preferiblemente 910-940 g/dm³, y todavía más preferiblemente 920-937 g/dm³.

30 Un polímero de LDPE opcionalmente presente en las capas (a) tiene preferiblemente una MFR₂ de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad del LDPE es preferiblemente 905-930 g/dm³, más preferiblemente 910-926 g/dm³, y todavía más preferiblemente 917-924 g/dm³.

35 La composición polimérica de las capas (a) tiene preferiblemente una MFR₂ de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad de la composición polimérica de las capas (a) es preferiblemente 890-940 g/dm³, más preferiblemente 900-935 g/dm³, todavía más preferiblemente 910-930 g/dm³.

Las capas (a) pueden contener opcionalmente otros componentes poliméricos.

Las capas (a) pueden tener las mismas composiciones o composiciones diferentes, per se prefiere que las capas (a) tengan la misma composición.

40 Una o ambas de las capas (a) se pueden usar para impresión. Preferiblemente, la capa o capas (a) tienen buenas propiedades sellantes.

La capa (b) puede ser cualquier polímero que se pueda conformar en una película. Por ejemplo, puede funcionar para proporcionar propiedades mecánicas (resistencia al impacto y rigidez) o propiedades de barrera. Puede consistir en varias capas, por ejemplo 3, 5, 7 ó 9 capas.

45 Los siguientes polímeros son especialmente muy adecuados para la inclusión en la capa (b): politereftalato de etileno (PET), poliamidas (PA), etileno-alcohol vinílico (EVOH), polipropileno (incluyendo polipropileno orientado (OPP) y polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)) y polietileno (incluyendo polietileno orientado (OPE).

La capa o capas (b) también pueden comprender un polietileno, particularmente un interpolímero de polietileno como se describe aquí anteriormente. La composición del interpolímero presente en esta capa tiene preferiblemente una MFR₂ de 0,1-4 g/dm³, más preferiblemente 0,3 a 2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,2 a 1,5 g/10 min. La densidad de la composición del interpolímero es preferiblemente 900 g/dm³ a 955 g/dm³, más preferiblemente 920 a 945 g/dm³, y todavía más preferiblemente 920-940 g/dm³. Preferiblemente, la composición del interpolímero presente en la capa o capas (b) tiene una MFR₂ y una densidad menores que la media del polímero de polietileno

presente en la capa.

El grosor total de la película de esta realización (es decir, una película industrial) es preferiblemente 15-300 μm , más preferiblemente 25-250 μm , aún más preferiblemente 40-200 μm .

5 Si la película tiene 3 o más capas, entonces preferiblemente las capas (a) deberían ser cada una el 5-30% del grosor total de la película de múltiples capas, y la capa o capas (b) serían en total 25-90% del grosor total. De este modo, el grosor de cada capa (a) es preferiblemente 10-30 μm . El grosor de la capa (b) es preferiblemente 25-60 μm .

Laminados

10 La película de la invención también se puede incorporar en un laminado. En el proceso de laminación, una película se adhiere a un sustrato. La película que se usa en el proceso de laminación se denomina aquí como película de laminación. El producto resultante se denomina aquí como laminado.

Película de laminación

15 La película de laminación puede ser una película de una sola capa o una película de múltiples capas. Preferiblemente, la película de laminación es una película de múltiples capas, formada preferiblemente mediante coextrusión.

La película de laminación puede tener, por ejemplo, una estructura de capas coextruidas AC:

A capa exterior; y

C capa interna,

en la que la capa interna es adyacente al sustrato.

20 Más preferiblemente, la película de laminación puede tener una estructura coextruida ABC:

A capa exterior;

B capa central;

C capa interna,

en la que la capa interna es adyacente al sustrato.

25 La capa interna C comprende producto 10-100% en peso de la composición del interpolímero descrita aquí anteriormente, más preferiblemente 50-100% en peso, y lo más preferible 70-95% en peso. Todavía más preferiblemente, la capa interna C comprende adicionalmente 3-30% en peso, más preferiblemente 5-20% en peso de LDPE como se describe aquí anteriormente. Preferiblemente, el componente de LDPE tiene una densidad de 880-930 kg/dm^3 y una $\text{MFR}_{21}/\text{MFR}_2$ mayor que 30. La inclusión de tal componente mejora típicamente la procesabilidad de la composición polimérica.

30 El interpolímero como se describe aquí anteriormente, que está presente en la capa interna C, tiene preferiblemente una MFR_2 de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad del interpolímero es preferiblemente 900-950 g/dm^3 , más preferiblemente 910-945 g/dm^3 , y todavía más preferiblemente 920-940 g/dm^3 .

35 Un polímero de LDPE opcionalmente presente en la capa interna C tiene preferiblemente una MFR_2 de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad del LDPE es preferiblemente 905-930 g/dm^3 , más preferiblemente 910-926 g/dm^3 , y todavía más preferiblemente 917-924 g/dm^3 .

40 La composición polimérica de la capa interna C tiene preferiblemente una MFR_2 de 0,2-3 g/10 min., más preferiblemente 0,5-2 g/10 min., y todavía más preferiblemente 0,7-1,5 g/10 min. La densidad de la composición polimérica de la capa interna C es preferiblemente 890-940 g/dm^3 , más preferiblemente 900-935 g/dm^3 , todavía más preferiblemente 910-930 g/dm^3 .

La capa C puede contener opcionalmente otros componentes poliméricos.

45 La capa exterior A tiene preferiblemente buenas propiedades sellantes, puesto que este lado del laminado se somete típicamente a un proceso de sellado, por ejemplo en la producción de saquitos y bolsas. Preferiblemente, la capa exterior A también tiene buenas propiedades ópticas, a saber, turbidez y brillo, especialmente brillo. Opcionalmente, hay un sustrato adicional encima de la capa A, pero preferiblemente A es una superficie libre.

En las películas de laminación AC, las capas A y C deben ser diferentes. En las películas de laminación ABC, preferiblemente la capa exterior A es idéntica a la capa interna C. De este modo, las características preferidas de la

capa C también son características preferidas de la capa A. Por lo tanto, una estructura de película de laminación preferida es ABA.

5 La capa central B puede ser cualquier polímero que se pueda conformar en una película. Puede funcionar, por ejemplo, para proporcionar propiedades mecánicas (propiedades de ruptura y rigidez) y propiedades de barrera (oxígeno, agua, sabores). Puede consistir en varias capas.

Los siguientes polímeros son especialmente muy adecuados para la inclusión en la capa B: politereftalato de etileno (PET), poliamidas (PA), etileno-alcohol vinílico (EVOH), polipropileno (incluyendo polipropileno orientado (OPP) y polipropileno orientado biaxialmente (BOPP)) y polietileno (incluyendo polietileno orientado (OPE)).

10 Si la capa central B consiste en más de una capa, preferiblemente consiste en 3, 5, 7 ó 9 capas. En tal caso, las capas son preferiblemente simétricas, de manera que en una composición de 3 capas B1B2B3, las capas B1 y B3 son idénticas.

El grosor total de la película de laminación es preferiblemente 10-150 μm , más preferiblemente 15-90 μm , y todavía más preferiblemente 20-70 μm .

15 Si la película tiene 3 o más capas, entonces preferiblemente la capa A y C deberían ser cada una el 5-30% del grosor total de la película de múltiples capas, y la capa o capas B suman en total el 25-90% del grosor total. De este modo, el grosor de las capas A y C es preferiblemente 10-30 μm . El grosor de la capa B es preferiblemente 25-60 μm .

20 Si la película tiene 2 capas A y B, entonces preferiblemente cada capa debería ser el 10-90% del grosor total de la película, más preferiblemente 20-80%, y lo más preferible 30-70%. De este modo, el grosor de la capa A es preferiblemente 20-60 μm . El grosor de la capa B es preferiblemente 50-120 μm .

Sustrato

25 El sustrato usado en la preparación del laminado comprende preferiblemente politereftalato de etileno (PET), poliamidas (PA), etileno-alcohol vinílico (EVOH), polipropileno, polietileno, metal, especialmente aluminio, papel o cartón. El sustrato puede comprender también más de una capa, por ejemplo polímero metalizado (aluminizado), o papel de aluminio revestido con polietileno. El grosor del sustrato es preferiblemente 3-100 μm , más preferiblemente 4-50 μm , todavía más preferiblemente 5-30 μm .

30 Opcionalmente se puede aplicar una impresión sobre la superficie de la película de laminación, preferiblemente a una capa A en ella, antes del proceso de laminación. Como alternativa, se puede aplicar una impresión a la superficie del sustrato. En este último caso, la impresión se protege de la influencia mecánica y de la acción de disolventes/compuestos químicos mediante la película de laminación, pero todavía es visible a través de una película de laminación transparente.

Laminado y laminación

La película de laminación se lamina preferiblemente sobre el sustrato después de que se ha formado la película de laminación. La película de laminación se puede adherir opcionalmente a ambos lados de un sustrato.

35 La laminación se puede llevar a cabo mediante un proceso continuo en el que la película o películas de laminación y el sustrato se presionan unos contra otros a temperatura elevada. Las temperaturas típicas usadas pueden ser 150-300°C. Ni la película de laminación ni el sustrato funden durante el proceso de laminación. A menudo, además de las capas mencionadas previamente, se aplica una capa (por ejemplo 0,5-5 μm de grosor) de adhesivo a la superficie de al menos una de las superficies a laminar juntas. El equipo adecuado para la laminación se puede comprar en Windmüller & Hölscher y en Macchi.

45 Los laminados de la invención tienen una amplia variedad de aplicaciones, pero son de particular interés en el embalaje de alimentos y bebidas, así como el embalaje de bienes industriales y de consumo. En el embalaje de alimentos, los laminados de la invención se pueden usar, por ejemplo, para el embalaje de pasta, leche en polvo, aperitivos, bolsas de café, margarina y alimento congelado. En el embalaje de bienes de consumo, los laminados de la invención se pueden usar para embalar detergente en polvo y pasta de dientes, así como para la fabricación de saquitos que se mantienen de pie, por ejemplo para alimento para mascotas, bebidas, etc.

Habiendo descrito generalmente esta invención, se puede obtener una comprensión adicional haciendo referencia a ciertos ejemplos específicos que se proporcionan aquí con fines solamente ilustrativos, y no pretenden ser limitantes excepto que se especifique de otro modo.

50 EJEMPLOS

Métodos de determinación

Polímeros

Excepto que se señale de otro modo, los siguientes parámetros se midieron en muestras de polímeros como se indica en las Tablas más abajo.

5 MFR₂, MFR₅ y MFR₂₁ se midieron según ISO 1133 a cargas de 2,16, 5,0, y 21,6 kg, respectivamente. Las medidas se realizaron a 190°C para los interpolímeros de polietileno y a 230°C para los interpolímeros de polipropileno.

10 Los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares, Mn, Mw y MWD, se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según el siguiente método: el peso molecular medio ponderal Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular medio ponderal) se miden mediante un método basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, con 3 x columnas HT6E styragel de Waters (estireno-divinilbenceno) y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente a 140°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 µl de disolución de muestra por análisis. El ajuste de la columna se calibró usando una calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con 15 patrones de poliestireno (PS) de distribución estrecha de pesos moleculares, en el intervalo de 1,0 kg/mol a 12000 kg/mol. Estos patrones procedieron de Polymer Labs y tuvieron Mw/Mn de 1,02 a 1,10. Para poliestireno y polietileno se usaron las constantes de Mark Houwink (K: 9,54 x 10⁻⁵ dl/g y a: 0,725 para PS y K: 3,92 x 10⁻⁴ dl/g y a: 0,725 para PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5-3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo durante 3 horas a 140°C y durante otra hora a 160°C con agitación ocasional antes de la toma de muestras en el instrumento de GPC.

20 La temperatura de fusión se midió según ISO 11357-1 en calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer DSC-7. Las curvas de calentamiento se tomaron desde -10°C hasta 200°C a 10°C/min. Manténgase durante 10 min. a 200°C. Las curvas de enfriamiento se tomaron desde 200°C hasta -10°C a 10°C por min. La temperatura de fusión se tomó como el pico de la endoterma del segundo calentamiento. El grado de cristalinidad se calculó dividiendo el pico de fusión observado entre el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, es decir, 290 J/g.

25 El contenido de comonomero (% en peso) se determinó basándose en una determinación mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) (usando un instrumento Perkin Elmer Spectrum GX) calibrada con RMN C13.

Los grupos metilo (1/10000 C) se determinaron mediante RMN C13.

30 La densidad de los materiales se midió según ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido en gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas cuando cristalizan las muestras fue 15°C/min. El tiempo de acondicionamiento fue 16 horas.

35 La reología de los polímeros se determinó mediante barrido de frecuencia a 190°C en atmósfera de nitrógeno según ISO 6721-10, usando un Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer con geometría de placa paralela, 25 mm de diámetro de placa y 1,2 mm de espacio. Las medidas dieron un módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y módulo complejo (G*) junto con la viscosidad compleja (η*), todo ello como una función de la frecuencia (ω). Estos parámetros están relacionados según lo siguiente: para cualquier frecuencia ω: el módulo complejo: G* = (G'² + G''²)^{1/2}. La viscosidad compleja: η* = G*/ω. La denominación usada para el módulo es Pa (o kPa), y para la viscosidad es Pa·s y la frecuencia (1/s). η*_{0,05} es la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,05 s⁻¹, y η*₃₀₀ es la viscosidad compleja a 300 s⁻¹.

40 Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero y temperatura dados, la viscosidad compleja como función de la frecuencia medida mediante este método dinámico es la misma que la viscosidad como función de la velocidad de cizallamiento para el flujo del estado estacionario (por ejemplo un capilar).

El coeficiente de actividad para los experimentos de polimerización a escala de laboratorio se calculan mediante la siguiente ecuación:

45
$$\text{Coeficiente de actividad (kg/(g, bar, h))} = \frac{\text{(Producción de polímero (kg))}}{\text{(Cantidad de catalizador (g))} \cdot \text{(Presión parcial de etileno (bar))} \cdot \text{(Tiempo de polimerización (h))}}$$

Para polimerizaciones continuas, el coeficiente de actividad es análogo usando una velocidad de producción de polímero en lugar de la producción de producto, y la velocidad de alimentación del sistema catalítico en lugar de la cantidad de sistema catalítico alimentado, y usando el tiempo de residencia medio en el reactor continuo.

Propiedades mecánicas en probetas moldeadas por compresión

50 El módulo secante se mide según ASTM D 882-A a una temperatura de 23°C y una velocidad de 1 mm/min.

Las propiedades de tracción (esfuerzo de tracción en la fluencia, deformación por tracción en la fluencia, resistencia a la tracción en la ruptura, deformación por tracción en la ruptura) sobre muestras moldeadas por compresión se

midieron a 23°C según ISO 527-2, el módulo se mide a una velocidad de 1 mm/min., mientras que las propiedades del punto de fluencia y de ruptura se midieron a 50 mm/min. Las probetas para este ensayo se obtienen según ISO 1872-2 con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min.

- 5 Para el impacto Charpy se usan probetas moldeadas por compresión obtenidas según ISO 10350-1 (1998-11-15) – opción ISO 179-1 con entalla en V tipo A. Éstas se ensayan en el impacto según ISO 179 a 23°C.

Películas

Excepto que se señale de otro modo, los siguientes parámetros se midieron a 23°C en películas de 40 µm de grosor preparadas como se describe en los ejemplos.

El dardo se midió según la caída: ISO 7765/1.

- 10 La turbidez se midió según ASTM D 1003.

El brillo se midió según ASTM D 2457. Se midió a un ángulo de luz de 60°.

- 15 Temperatura mínima de fusión (propiedad sellante): La temperatura mínima de fusión (sellado en frío) de la película se midió usando un equipo de soldadura CeraTek. La película se soldó en 8 zonas de soldadura con diferencias de 5°C entre las zonas durante 1 segundo a una presión de 2 bares. Después de enfriar, las películas se cortaron a una anchura de 15 mm y se estiraron manualmente. La temperatura mínima de fusión es la temperatura mínima a la que sobrevive la soldadura hasta que la propia película se estira.

La resistencia a la punción se mide según ASTM D5748.

El módulo secante se mide según ASTM D 882-A, y se calcula a partir de los valores a una deformación de 0,05 y 1,05%.

- 20 El esfuerzo de tracción, la deformación por tracción y la resistencia a la tracción se miden según ISO 527-3.

La resistencia al desgarro de Elmendorf se mide según ISO 6383/2.

Ejemplos

Ejemplo 1: Polimerización en fase gaseosa usando un sistema catalítico de Ziegler Natta

Se usó un catalizador convencional de Ziegler Natta, con Ti como metal de transición.

- 25 TEAL (trietilaluminio): 10% en peso en heptano

Método de polimerización

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 5,3 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Para todos los experimentos se usó el mismo sistema de alimentación de comonomero. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

- 30 1. Se añadieron 260 ml de propano líquido al reactor y se comenzó la agitación (300 rpm). La temperatura del reactor fue 85°C, temperatura la cual se mantuvo durante la polimerización.
- 35 2. Se añadieron al reactor hidrógeno, etileno y comonomero. El hidrógeno se añadió como un lote. La presión se mantuvo a la presión requerida mediante suministro de etileno vía una válvula de control de la presión. El comonomero se añadió también de forma continua al reactor, proporcional al caudal de etileno.
3. Se añadió el sistema catalítico. Se alimentó el cocatalizador trietilaluminio (TEA) como una disolución 1M en heptano.
4. La polimerización se detuvo purgando el reactor de volátiles y reduciendo la temperatura.
5. El polímero se secó adicionalmente en un horno de vacío a 70°C durante 30 minutos.

- 40 En la Tabla 1 más abajo se proporcionan detalles adicionales del procedimiento de polimerización, y detalles de los interpolímeros resultantes.

Tabla 1: Polimerización

Nº de experimento de polimerización		1	2	3	4
POLIMERIZACIÓN					
Alimentación de catalizador sólido	G	0,262	0,258	0,253	0,253
Disolución de TEA (1 M)	M1	3,2	3,2	3,4	3,4
Presión total	bar manométrica	22	22	21	21
Comienzo de presión parcial de hidrógeno	bar manométrica	0,5	0,5	0,5	0,5
Tipo de comonomero *		M1B	M1B	Buteno	Buteno
Comienzo de comonomero	M1	10	10	5,5	8,25
Comonomero (continuo)	g/100 g de etileno	15	20	5/7/5/7/10/7	10/10/5/10/10/10
Tiempo del experimento	min.	180	180	180	180
Producción	g	1410	1490	542	382
Productividad 1	kg de PE/(g de sistema catalítico)	5,4	5,8	2,1	1,5
Productividad 2	kg de PE/(g de sistema catalítico)	2,3	2,4	0,8	0,6
Coefficiente de actividad 1	g de PE/(g de cat sólido,h,bar)	276	296	127	91
Coefficiente de actividad 2	g de PE/(g de cat sólido,h,bar)	115	123	51	36
ANÁLISIS DEL POLVO DE POLIMERO					
MFR2	g/10 min.	0,64	0,48	0,79	0,96
MFR21	g/10 min.	15	12	18	22
Mw	g/mol	140.000	-	153.864	-
Mn	g/mol	33.000	-		-
Mw/Mn	-	4,2	-		-
Grupos metilo	1/1000 C		1,8		
Contenido de comon. (FT-IR)	% en peso	-	3,2	2,8	3,1
Densidad	kg/dm ³	934,4	933	935	934,4
Ceniza	ppm en peso	270	260	650	980
* M1B: 3-metil-1-buteno					

Sorprendentemente, los coeficientes de actividad fueron mayores con 3-metil-1-buteno que con 1-buteno. Esto es ventajoso en películas, ya que daría como resultado películas más puras con menor tendencia a la degradación o menor consumo de antioxidante costoso para el mismo tiempo de vida de la película.

5

Los polímeros también se mezclaron con antioxidante, 1500 ppm de Irganox B561 de Ciba (contiene 20% en peso Irgafos 168 (fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo)) y 80% en peso de Irganox 1010 (tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo)), y se peletizaron mediante una extrusora Prism 16 a una temperatura de la

ES 2 401 763 T3

extrusora de 200°C. Los polvos de experimentos paralelos se mezclaron parcialmente antes de la peletización como se puede observar en la Tabla 2 más abajo.

Preparación de películas poliméricas

5 Se soplaron peletes en una película en una línea de películas de una sola capa Collin con un diámetro del tornillo de 25 mm, una relación de longitud/diámetro de 25, un diámetro de la matriz de 50 mm y con un espacio de la matriz ajustado a 1,5 mm. Los polímeros se ensayaron a una velocidad de tornillo de 60 rpm, una temperatura de fusión de 175°C, una relación de soplado (BUR) de 3,5 y una velocidad de tren de arrastre de 1,9 m/min. El grosor de la película se ajustó a aproximadamente 40 µm. Las películas para el ensayo se seleccionaron para que tuviesen 40 µm.

Tabla 2: Peletes y película

Material		A	B	D
Experimentos de polimerización		1	2	3+4
Comonómero		M1B	M1B	1-buteno
ANÁLISIS DE PELETES				
MFR ₂	g/10 min.	0,72	0,55	0,89
$\eta^*(0,05s^{-1})$	Pa s			10713
$\eta^*(300s^{-1})$	Pa s			986
M _w	g/mol	120.000	135.000	125.000
M _n	g/mol	31.800	33.200	28.900
M _w /M _n	-	3,8	4,1	4,3
M _z	g/mol	365.000	465.000	425.000
M _v	g/mol	100.000	115.000	100.000
Densidad	kg/dm ³	935,5	934,0	935,7
ENSAYO DE LA PELÍCULA				
General				
- Grosor de la película	µm	40	40	40
- Caída de dardo	g	70	70	70
- Turbidez	%	29	30	30
Ensayos de tracción en la dirección de la máquina (MD)				
- Módulo secante	MPa	375	360	375
- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	17,2	17,6	19
- Deformación por tracción en la fluencia	%	9,9	10,9	12
- Resistencia a la tracción	MPa	37	43	35
- Deformación por tracción en la ruptura	%	715	705	765
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	1,3	1,1	0,62
Ensayos de tracción en la dirección transversal (TD)				
- Módulo secante	MPa	400	355	390
- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	17,6	18,5	21,4

- Deformación por tracción en la fluencia	%	6,7	7,7	8,8
- Resistencia a la tracción	MPa	35	36	33
- Deformación por tracción en la ruptura	%	745	730	780
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	2,4	3,2	1,7

Sorprendentemente, la resistencia al desgarro de las películas obtenidas con un copolímero que comprende 3-metil-1-buteno fue mucho mejor que la de aquellas con un copolímero que comprende buteno. También la resistencia a la tracción fue mayor para las películas con 3-metil-1-buteno que aquellas con buteno. Es vital que estas dos propiedades mecánicas tengan un valor elevado para películas para uso industrial así como para película de laminación.

5.2.2 Ejemplo 2: Co- y terpolimerización de Ziegler Natta

El catalizador de Ziegler Natta se sintetizó a escala de laboratorio según el Ejemplo 1 del documento US 2006/0014897.

Polimerización

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de 8 litros equipado con un agitador y un sistema de control de la temperatura. Se añadieron al reactor 0,15 bares de H₂. La polimerización se llevó a cabo a 85°, a una presión total de 21 bares manométricos, y con una presión parcial de N₂ de 15 bares en el reactor. No se añadió alcano. Se añadió trietilaluminio (TEAL) 1 M en heptano como se da en la Tabla 3a, y se polimerizó durante un período como se muestra en la Tabla 3a.

La Tabla 3a muestra que los experimentos dieron esencialmente la misma densidad. El coeficiente de actividad con 3-metil-1-buteno como comonómero es alrededor de 1,7 mayor que con los alquenos lineales 1-buteno y 1-hexeno a fin de alcanzar esta densidad. Sorprendentemente, el uso de una mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno da casi ninguna pérdida del coeficiente de actividad en comparación con el uso de 3-metil-1-buteno solo para alcanzar esta densidad. Esto se logró añadiendo alrededor de la mitad de la cantidad de 1-buteno usado solo, y alrededor de la mitad del 3-metil-1-buteno usado solo. De este modo, una mezcla de 3-metil-1-buteno y un 1-alqueno lineal da una combinación de esencialmente la actividad elevada lograda con 3-metil-1-buteno solo, al mismo tiempo que necesita una concentración total mucho menor de comonómero en el reactor que 3-metil-1-buteno solo como comonómero para alcanzar una densidad dada.

Peletización

Los polvos poliméricos secos procedentes de las polimerizaciones se mezclaron con 1500 ppm de antioxidante Irganox B561 de Ciba (contiene 20% en peso Irgafos 168 (fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo)) y 80% en peso de Irganox 1010 (tetraquis(3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de pentaeritritilo)) y 10% en peso de un PE bimodal de Ziegler Natta de densidad 937 g/dm³ y MFR2 de 0,4. La mezcla se peletizó mediante una extrusora Prism 16 a una temperatura de la extrusora de 210°C.

Tabla 3a. Co- y terpolimerización de Ziegler Natta, peletización y ensayos de probetas moldeadas

Nº de experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
POLIMERIZACIÓN											
Alimentación de catalizador	g	0,84	0,81	0,88	0,91	0,71	0,95	0,94	0,93	0,93	0,93
Disolución de TEAL	ml	11,4	11,0	11,9	12,3		12,9	12,8	12,6	12,6	12,6
Tipo de comonomero		M1B	M1B	M1B	M1B/ Buteno	Hexeno	Hexeno	Hexeno	Buteno	Buteno	Buteno
Comienzo de comonomero	ml	90	75	80	60	13	22	25	20	25	24
Comonomero (continuo) 0-10 min.	g/100 g de etileno	72	64	59	52	32	28	30	26	29	24
Comonomero (continuo) 10 min. - final	g/100 g de etileno	1,9	1,8	1,8	1,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5
Tiempo del experimento	min	126	122	111	117	177	158	160	157	154	155
Producción	g	2060	1790	1900	1800	1400	1700	1900	1630	1760	1800
Productividad	kg de PE/g de cat.	2,5	2,2	2,2	2,0	2,0	1,8	2,0	1,8	1,9	1,9
Coefficiente de actividad	g PE/(g de cat., h, bar)	234	217	233	203	134	136	152	134	147	150
ANÁLISIS DE POLVO DE POLIMERO											
MFR2	g/10 min	0,24	0,22	0,2	0,21	0,14	0,18	0,15	0,17	0,18	0,18
Mw	g/mol	155.000	145.000	n.a.	n.a.	155.000	n.a.	n.a.	n.a.	170.000	170.000
Mn	g/mol	48.000	46.000	n.a.	n.a.	42.000	n.a.	n.a.	n.a.	53.000	52.000
Mw/Mn	-	3,2	3,2	n.a.	n.a.	3,7	n.a.	n.a.	n.a.	3,2	3,2
Contenido de comonomero	% en peso	2,4	2,2	n.a.	n.a.	1,8	n.a.	n.a.	n.a.	2,6	2,6
Densidad	kg/dm3	935	935	934	934	936	935	935	934	935	935
PELETIZACIÓN											
Velocidad máxima de rotación del tornillo de alimentación	%	45	42	45	40	35	40	38	33	40	40
Velocidad máxima	kg/h	2,3	2,3	2,3	2,0	1,7	1,8	1,5	1,7	2,0	2,0

(continuación)

ANÁLISIS DE PELETES DE POLÍMERO													
MFR2	g/10 min	0,16	0,17	0,17	0,17	0,19	0,20	0,14	0,15	0,10	0,11	0,13	0,13
Densidad	kg/dm ³	936,2	936,4	936,6	936,9	936,9	936,9	939,4	939,5	938,7	938,5	937,0	937,9
ENSAYOS DE PROBETAS MOLDEADAS POR COMPRESIÓN													
Módulo secante	MPa	560	625	610	630	640	630	690	700	680	650	600	620
Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	18,5	18,4	18,5	19,1	19,3	19,1	20,6	20,6	20,1	19,7	19,0	19,4
Deformación por tracción en la fluencia	%	12,0	12,0	11,9	12,1	12,3	12,1	11,6	11,5	11,8	12,1	12,3	10,5
Resistencia a la tracción	MPa	25,7	26,7	26,8	28,8	29,0	28,8	27,0	28,1	25,9	28,3	29,4	33,4
Deformación por tracción en la ruptura	%	650	680	710	750	727	750	630	710	590	700	775	885
Resistencia a impacto Charpy	kJ/m ²	89	87	87	76	77	76	72	74	90	80	82	77
1 Mezcla de M1B/Buteno: 75% en vol/25% en vol. M1B: 3-metil-1-buteno													

ES 2 401 763 T3

Tabla 3b. Soplado de la película de polímero de Ziegler Natta y propiedades de la película

Material del experimento de polimerización		1	2	3	4	5	9	10	11
Tipo de comonomero ¹		M1B	M1B	M1B	M1B/Buteno	M1B/Buteno	Buteno	Buteno	Buteno
SOPLADO DE LA PELÍCULA ²									
Estabilidad de la burbuja		Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Bombeante	Bombeante	Bombeante
Rendimiento kg/h	kg/h	4,38	4,38	4,38	3,92	4,21	2,81	3,05	n.a.
Velocidad de tren de arrastre	m/min.	3,3	3,3	3,3	3,1	3,1	2,6	2,6	n.a.
ENSAYO DE LA PELÍCULA									
General									
- Densidad (material de película)	kg/dm ³	935,2	935,4	935,2	935,7	935,5	936,7	936,1	937,1
- Caída de dardo	g	180	170	160	175	160	125	115	100
Resistencia de punción									
- Fuerza máx	N	69	76	75	69	74	64	61	51
- Deformación en la fuerza máx	mm	75	84	87	78	80	62	64	58
Propiedades ópticas									
- Brillo	%	23	25	26	38	41	21	22	29
- Turbidez	%	43	43	42	34	30	48	48	41
Ensayos en la dirección transversal (TD)									
- Módulo secante	MPa	465	490	495	485	445	510	515	525
- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	20,2	20,9	21,4	21,5	21	21,8	21,5	22
- Deformación por tracción en la fluencia	%	9,6	9,1	9,9	9,3	10,5	8,2	7,2	7,6
- Resistencia a la tracción	MPa	48,5	51	52,6	57,5	58,6	52	48	41
- Deformación por tracción en la ruptura	%	720	715	735	755	790	745	725	730
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	6,2	6,1	6,2	4,5	4,9	4	4,7	3,9
Ensayos en la dirección de la máquina (MD)									
- Módulo secante	MPa	420,0	445	420	415	410	435	425	425

- Esfuerzo de tracción en la fluencia	MPa	18,6	18,8	18,6	18,8	18,6	19,1	18,8	18,5
- Deformación por tracción en la fluencia	%	12,0	11,2	12,3	11,5	11,7	10,5	9,8	n.a.
- Resistencia a la tracción	MPa	55	60	61	57	54	58,7	58	58
- Deformación por tracción en la ruptura	%	610	620	620	660	625	560	590	560
- Resistencia al desgarro de Elmendorf	N	1,4	1,3	1,2	1,3	1,2	0,9	1,1	0,5
<p>1. M1B: 3-metil-1-buteno. Mezcla M1B/buteno: 75% en volumen/25% en volumen.</p> <p>2. Se observaron menos arrugas en las películas durante la extrusión de las películas con 3-metil-1-buteno que en las otras películas.</p>									

Se observó que la velocidad de producción máxima lograda antes de aparecer problemas operacionales fue la más elevada para los polímeros con 3-metil-1-buteno sólo como comonomero y la siguiente base elevada para los polímeros con una mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno; véase la Tabla 3a. Los polímeros con solamente alquenos lineales (1-buteno y 1-hexeno) como comonomero fueron inferiores.

Soplado de la película y película

Los peletes se soplaron en una película en una línea de película de una sola capa Collin con un diámetro de tornillo de 25 mm, una relación de longitud/diámetro de 25, un diámetro de la matriz de 50 mm y con un espacio de la matriz ajustado a 1,5 mm. Los polímeros se ensayaron a una relación de soplado (BUR) de 3,5 y una velocidad del tornillo de 90 rpm. Los ajustes de las zonas de temperatura se ajustaron a (aumentando hacia la cabeza de la extrusora) 200-230°C. Variando la velocidad de tren de arrastre, el grosor de la película se ajustó hasta aproximadamente 40 µm en cada experimento. Se seleccionaron películas para el ensayo que tenían 40 µm. En la Tabla 3b se muestran los parámetros del soplado de la película y los resultados analíticos.

La Tabla 3b muestra que, a pesar de la velocidad rotacional del tornillo constante, la velocidad de producción, y por lo tanto también la velocidad de tren de arrastre, varió bastante entre los experimentos. Los polímeros con 3-metil-1-buteno sólo como comonomero tuvieron la mayor velocidad de producción, aquellos con solamente 1-buteno tuvieron las velocidades más bajas, mientras que los polímeros con una mezcla de 3-metil-1-buteno y 1-buteno tuvieron velocidades intermedias.

Además, los polímeros con 1-buteno sólo mostraron burbuja inestable (indicando que una velocidad de producción ligeramente mayor daría como resultado un fallo de burbuja), mientras que los experimentos con 3-metil-1-buteno dieron buena estabilidad.

Se encontró que los polímeros con 3-metil-1-buteno como comonomero, en comparación con los polímeros con 1-buteno sólo como comonomero, dieron propiedades significativamente mejoradas (Tabla 3): mejores propiedades de impacto (mayor caída de dardo), mejor resistencia a la punción (mayor fuerza máxima y deformación a la fuerza máxima), mejores propiedades ópticas (mayor brillo, menor turbidez), y una mayor resistencia al desgarro de Elmendorf tanto en la dirección TD como MD. Se debería observar que para las propiedades ópticas de brillo y turbidez, los terpolímeros que tienen juntos tanto 3-metil-1-buteno como 1-buteno fueron sorprendentemente los superiores.

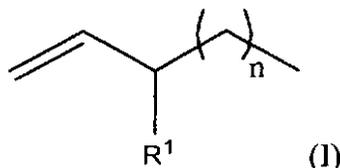
La solicitud de patente provisional de los Estados Unidos de América 61/146.948, presentada el 23 de enero de 2009, se incorpora aquí como referencia.

A la luz de las enseñanzas anteriores son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención. Por lo tanto, se entenderá que, dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, la invención se puede poner en práctica de otra manera a como se describe específicamente aquí.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende un interpolímero de etileno y un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3, en la que dicho interpolímero se obtiene usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler Natta o de óxido de cromo.

5 2. Una película según la reivindicación 1, en la que dicho alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es un compuesto de fórmula (I)



en la que R¹ es un grupo alquilo de C₁₋₆ sustituido o no sustituido, preferiblemente no sustituido, y n es un número entero entre 0 y 6.

10 3. Una película según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 es 3-metil-1-buteno.

4. Una película según las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho sistema catalítico está en forma de partículas.

5. Una película según las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho sistema catalítico comprende un catalizador de Ziegler Natta.

15 6. Una película según las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho interpolímero comprende comonómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 en una cantidad de 0,01-40% en peso, basado en el peso total del interpolímero.

7. Una película según las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho interpolímero comprende etileno en una cantidad de al menos 60% en peso, basado en el peso total del interpolímero.

8. Una película según las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicho interpolímero comprende dos tipos de monómeros de alqueno de C₂₋₈ y al menos un monómero de alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3.

20 9. Una película según las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho interpolímero de alqueno tiene un Mw de 20000 a 900000.

10. Una película según las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho interpolímero de alqueno tiene una MFR₂ de 0,01-5000.

11. Una película según las reivindicaciones 1 a 10, en la que dicho interpolímero de alqueno es unimodal.

25 12. La película según las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicho interpolímero se prepara usando un sistema catalítico que comprende un catalizador de óxido de cromo.

13. Un procedimiento para la preparación de una película según las reivindicaciones 1 a 12, que comprende soplar un interpolímero de etileno y un alqueno de C₄₋₁₀ sustituido en 3 como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

30 14. Un laminado o un artículo o un embalaje, que comprende una película según las reivindicaciones 1 a 13.