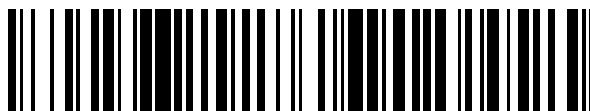


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 741**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2010 E 10785570 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2504390**

54 Título: **Composición de revestimiento de extrusión**

30 Prioridad:

24.11.2009 US 608647

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

06.02.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**OSWALD, THOMAS;
KONZE, WAYDE V. y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 741 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

Composición de revestimiento de extrusión

Referencia a la solicitud relacionada

5 La presente solicitud reivindica prioridad con respecto a la Solicitud de EE.UU. N° 12/608647, presentada el 24 de noviembre de 2009.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a nuevos polietilenos multimodales, composiciones de extrusión de polietileno que comprenden polietileno de baja densidad y polietileno multimodal, y también a artículos sometidos a extrusión preparados a partir de las composiciones de extrusión de polietileno.

10 Se ha usado el polietileno de baja densidad (LDPE) preparado a partir de polimerización de alta presión de etileno con iniciadores de radicales libres así como también polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de densidad ultra baja (ULDPE) preparado por medio de copolimerización de α -olefinas de etileno con catalizadores de Ziegler-Natta y/o catalizadores de metalloceno de sitio único con presiones de bajas a medias, por ejemplo: (i) para revestir por extrusión sustratos tales como cartón, papel y/o sustratos poliméricos; (ii) para preparar aplicaciones de película moldeadas por extrusión tales como pañales desechables y envases para alimentos; y (3) para preparar perfiles de extrusión tales como recubrimientos para alambres y cables. A cotinuación, las resinas tradicionales de HDPE, LLDPE y ULDPE, que comprenden resinas de polietileno lineales y sustancialmente lineales son denominadas de forma colectiva como polietilneo lineal. Aunque generalmente LDPE exhibe una capacidad de procesado de extrusión excelente y elevadas tasas de extracción por extrusión, las composiciones de extrusión de LDPE carecen de resistencia frente al mal uso y rigidez para muchas aplicaciones.

25 Las limitaciones de densidad de las resinas LDPE, aproximadamente de 0,915 - 0,935 g/cc, impiden su uso en forma no mezclada cuando se requieren características de bajo sellado térmico, o para aplicación de densidad más elevada, tales como revestimiento de papel desprendible, revestimiento de papel fotográfico cuando se usa un módulo más elevado. Para los fines de revestimiento por extrusión y moldeo por extrusión, los esfuerzos para mejorar las propiedades proporcionando composiciones de LDPE que tienen pesos moleculares elevados (es decir, elevado índice en masa fundida, I_2 , menor que aproximadamente 2 g/10 min) no son eficaces ya que dichas composiciones tienen inevitablemente demasiada resistencia en masa fundida para la extracción de forma satisfactoria con velocidades de línea elevadas. Mientras que los copolímeros de etileno con olefinas funcionalizadas, tales como acetato de vinilo, ofrecen bajas temperaturas de sellado térmico, las propiedades químicas de dichas resinas las convierten en inapropiadas para muchos usos. No se ha descrito ningún método conocido para preparar un LDPE con una densidad por encima de aproximadamente 0,935. De este modo, las aplicaciones que requieren densidades más elevadas están basadas en resinas lineales, normalmente mezcladas con LDPE para mejorar el rendimiento de revestimiento, pero normalmente con el sacrificio de las propiedades físicas deseadas.

35 Mientras las composiciones de extrusión de HDPE, LLDPE y ULDPE ofrecen propiedades mejoradas de resistencia frente al mal uso, rigidez y resistencia de barrera (frente, por ejemplo, a la humedad y permeabilidad frente a grasas), estos polímeros de etileno no se pueden someter a extrusión o a extracción, a elevadas tasas de salida, y se sabe que exhiben una capacidad de procesado por extrusión relativamente pobre en forma de elevado rebaje hacia el interior, resonancia de extracción y elevada carga de motor.

40 La última tasa de extracción por extrusión de interpolímeros de α -olefina de etileno está limitada (en las velocidades prácticas de línea de extrusión) por la aparición de un fenómeno de inestabilidad de flujo en masa fundida conocido como resonancia de extracción en lugar de estar limitada por las rupturas de tensión en masa fundida debidas al "endurecimiento por tensión" que tiene lugar a velocidades de línea elevadas y es típico para LDPE y otros polímeros de etileno de alta presión altamente ramificados tales como, por ejemplo, copolímeros de ácido etilén-acrílico (EAA) y copolímeros de acetato de etilén vinilo (EVA), denominados en la presente memoria resinas de LDPE funcionalizadas.

50 Normalmente, el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es un copolímero de etileno y una α -olefina de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, 1-buteno, 1-octeno, etc.), que tiene suficiente contenido de α -olefina para reducir la densidad del copolímero hasta una densidad de 0,915 a 0,935 g/cc, el intervalo de densidad disponible para LDPE. Las resinas de LLDPE exhiben un rendimiento mejorado con respecto a LDPE en muchas zonas, incluyendo propiedades mejoradas de resistencia frente al mal uso, rigidez, propiedades sellantes, intervalo de módulo, resistencia de barrera (frente, por ejemplo, a la humedad y la permeabilidad frente a grasas). No obstante, en general, los polímeros de etileno lineales exhiben una resonancia de extracción y rebaje hacia el interior elevados lo que da como resultado una capacidad de procesado por extrusión pobre en comparación con LDPE puro. Por consiguiente, generalmente las resinas de LLDPE se consideran inaceptables en la industria de revestimiento por extrusión y se mezclan con LDPE en aplicaciones comerciales para mejorar la capacidad de procesado al tiempo que se benefician de un intervalo superior de propiedades físicas de

LLDPE. No obstante, la adición de resinas de LDPE tiene cierto impacto negativo sobre las propiedades de rendimiento de LLDPE.

Se han descrito varias composiciones que contienen LDPE mezclado con resinas de polietileno lineales. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º. 5.582.923 describe composiciones con de 5 % a 20% de LDPE, $I_2 < 6$ g/10 minutos, y densidad lineal de 0,85 - 0,94. Similarmente, la patente de EE.UU. N.º. 5.773.155 y el documento EP 0792318 describen polietileno sustancialmente lineal mezclado con hasta un 25 % de LDPE. El documento WO 2005/023912 describe una composición de extrusión que contiene un mínimo de 10 % de LDPE en el que el componente de polietileno sustancialmente lineal tiene un índice en masa fundida > 20 g/10 min. Las composiciones descritas en estas referencias se pueden mezclar como parte de la etapa de formación de pellas en forma de polvo en el proceso de fase gas para la fabricación de resinas de polietileno. No obstante, no todas las instalaciones de fabricación tienen dicha capacidad de procesado. En general, estas composiciones no se pueden preparar en el proceso en disolución para fabricar resinas de polietileno lineal antes de la formación de pellas, ya que la capacidad para alimentar las cantidades necesarias de LDPE no se encuentra disponible o requeriría una reducción inaceptable en la velocidad del reactor. De este modo, se pueden preparar estas mezclas después de la formación de pellas con un coste sustancial (por ejemplo, el coste relacionado con el recalentamiento de los polímeros y el transporte).

Con frecuencia, se diseñan el proceso de disolución de las plantas de polietileno lineal con capacidad para aportar lateralmente una cantidad de material al interior del flujo de polímero en masa fundida antes de la formación de pellas. Generalmente, la cantidad máxima que se puede añadir por medio de la adición con aporte-lateral es menor que 20 % del flujo del polímero y, con más frecuencia, < 6 % del flujo del polímero. Esta capacidad de adición con aporte lateral generalmente se utiliza para la adición de varios aditivos al polímero tal como anti-oxidantes, agentes de deslizamiento y similares.

De este modo, existe una necesidad de composiciones de polietileno lineales de una amplia gama de densidades, que cuando se mezclan con resina de LDPE, exhiben un comportamiento de revestimiento aceptable y en las que la mezcla comprende < 20 % de LDPE del peso total de la resina y preferentemente < 6 % de LDPE.

Surge otra necesidad a partir de la disponibilidad limitada de LDPE de autoclave. Aunque generalmente se prefiere LDPE de autoclave para los procesos de revestimiento por extrusión, existe una disponibilidad más amplia de LDPE tubular en comparación con LDPE de autoclave. No obstante, el LDPE tubular tiende a provocar la formación de humos durante el proceso de revestimiento por extrusión. Además, cuando se mezclan con polietileno lineal, se requieren cantidades mayores de LDPE tubular, en comparación con LDPE de autoclave, para conservar una capacidad de procesado aceptable, por ejemplo, un reducido rebaje hacia el interior y elevadas tasas de extracción. Generalmente, la cantidad de LDPE necesaria para obtener una capacidad de procesado aceptable es de al menos 25 % de la resina total cuando se mezcla con resinas de polietileno lineal conocidas. Dichas cantidades grandes de LDPE tubular provocan una formación de humos sustancial durante la extrusión y con frecuencia se asocian a una formación de cera sobre diferentes partes del equipo de extrusión, tales como rodillos, dando como resultado una interrupción no deseada del funcionamiento del equipo. Para aprovechar la amplia variabilidad del polietileno tubular, sería deseable disponer de una composición de polietileno lineal que, cuando se mezcla con menos que 25 % de LDPE tubular en peso de la resina total, exhibe una capacidad de procesado por extrusión aceptable.

Como se describe a continuación, la presente invención satisface sustancialmente la necesidad de composiciones de extrusión de polímeros de etileno que tienen elevadas velocidades lineales, elevada resistencia frente a resonancia de extracción y una formación de rebaje hacia el interior sustancialmente reducida, que comprenden < 20 % de LDPE de autoclave del peso total de la resina y preferentemente < 6 % de LDPE de autoclave y un método de preparación de dichas composiciones. Las realizaciones de la invención además satisfacen la necesidad de composiciones para extrusión de polímeros de etileno que dan como resultado un rendimiento aceptable del dispositivo de revestimiento por extrusión que comprende LDPE tubular que comprende de 15 % a 20 % de la composición total de resina. El componente de resina de polietileno lineal de las realizaciones de la presente invención comprende un componente de elevado peso molecular que tiene una ramificación de cadena larga sustancial y un componente de bajo peso molecular y es referido en lo sucesivo como polietileno multimodal o PE multimodal. Las composiciones de la presente invención se pueden usar junto con un equipo de fabricación de resina y revestimiento por extrusión conocido y también se pueden llevar a cabo modificaciones de equipo y ventajas combinadas o sinérgicas de la presente invención y soluciones conocidas.

Sumario de la invención

Determinadas realizaciones de la invención proporcionan una resina de polietileno que se caracteriza por: (a) $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$; (b) $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,4$ y $< 3,0$ en la que $M_z(\text{calc})$ se calcula a partir de I_2 medido de acuerdo con $M_z(\text{calc}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$; (c) $I_2 > 8,0$ g/10 minuto y $< 15,0$ g/10 minuto; (d) $\text{CDF}(\text{fracción RI}) > 0,01$ a un $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y (e) densidad dentro del intervalo de 0,860 - 0,965 g/cc.

Otras realizaciones de la invención proporcionan una composición de extrusión que incluye de 80 % a 98 % de PE multimodal y de 2 % a 20 % de LDPE, en la que el PE multimodal está caracterizado por: (a) $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$; (b) $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,4$ y $< 3,0$; (c) $I_2 > 8,0$ g/10 minuto y $< 15,0$ g/10 minuto; (d) $\text{CDF}(\text{fracción RI}) >$

0,01 a un $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y (e) densidad dentro del intervalo de 0,860 - 0,965 g/cc; y LDPE se caracteriza por tener un I_2 menor que 10 g/10min y mayor que 0,2 g/10min, y un valor de $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.

En realizaciones particulares de la invención, la composición de extrusión incluye de 91 % a 97 % de PE multimodal y de 3 % a 9 % de LDPE y además en la que el PE multimodal se caracteriza por: (a) $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,10$ y $< 1,20$; (b) $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,5$ y $< 2,5$; (c) $I_2 > 9,0$ y $< 12,0$; (d) $\text{CDF}(\text{fracción RI}) > 0,02$ a un $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y (e) $\text{MWD} > 3,0$ y $< 3,5$; y el LDPE se caracteriza por tener un valor de I_2 menor que 1,0 g/10min y mayor que 0,3 g/10min, y $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI})$ es $> 3,2$.

Otras realizaciones de la invención proporcionan un artículo que comprende al menos una capa de una composición de extrusión de polímero de etileno, en la que la composición de extrusión comprende de 80 % a 98 % de PE multimodal y de 2 % a 20 % de LDPE. En determinados aspectos de la invención, la composición de polímero de etileno está en forma de un perfil de extrusión, un revestimiento de extrusión sobre un sustrato o una película moldeada por extrusión. En otros aspectos de la invención, el artículo es un revestimiento por extrusión sobre un sustrato y el sustrato es un material textil tejido o no tejido. En otros aspectos, al menos una capa de una composición de polímero de etileno es una capa sellante, una capa adhesiva, una capa de resistencia frente al mal uso o una capa desprendible.

Descripción de las figuras

La Figura 1 es una tabla que contiene las condiciones de operación del reactor principal usado para producir determinadas realizaciones de la invención, concretamente los Ejemplos de la Invención ("Ej. Inv." o "IE") 1-8 y los Ejemplos Comparativos ("Ej. Comp." o "CE") A-B.

La Figura 2 es una tabla que contiene las condiciones de operación del reactor secundario usadas para producir determinadas realizaciones de la invención, concretamente los Ejemplos de la Invención ("Ej. Inv." o "IE") 1-8. Los ejemplos comparativos(CE) A-B son resinas de reactor individual y no están representados en la Figura 2.

La Figura 3 es una ilustración gráfica de la distribución de peso molecular medida por medio de GPC que evidencia la distribución de peso molecular bimodal de dos PE multimodales útiles en las realizaciones de la composición de la invención y representa IE 2 & 3 que ilustran los datos de partida representados como "Respuesta de Dispersión de Luz (= Peso Molecular * Concentración) frente a Volumen de Elución.

La Figura 4 muestra los datos normalizados de la Figura 3.

La Figura 5 muestra las representaciones de $\text{CDF}(\text{RI})$ y los ejemplos comparativos comentados en la presente memoria. En la leyenda de la Figura 5, la referencia "CE" se usa para indicar ejemplos comparativos y la referencia "IE" se usa para indicar ejemplos de la invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

1. Definiciones

El término "transporte," según se usa en la presente memoria, significa la velocidad a la cual se mueve un sustrato, estirando o alargando de este modo una fracción polimérica en masa fundida sometida a extrusión.

La expresión "rebaje hacia el interior", según se usa en la presente memoria, es la diferencia entre la anchura del troquel y la anchura de la fracción sometida a extrusión sobre el artículo fabricado. Se determinan los valores de rebaje hacia el interior en la presente memoria con una tasa de transporte de 440 pie/minuto (121,9 m/min) que da lugar a un espesor de revestimiento de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros) a una tasa de extrusión de aproximadamente 250 libras/hora (90,7 Kg/h) usando un diámetro de 3,5 pulgadas (8,9 cm), un dispositivo de revestimiento por extrusión L/D 30:1 equipado con un troquel de 30 pulgadas (76,2 cm) de anchura dentado hasta 24 pulgadas (60,9 cm) y que tiene un hueco de troquel de 25 milésimas de pulgada (635 micrómetros), a una temperatura de 600 °F (315,5 °C), mientras que "ruptura" se define como la velocidad de transporte a la cual el polímero en masa fundida se rompe a partir del troquel o la velocidad a la cual tiene lugar inestabilidad de borde. También se presentan los datos a una velocidad de transporte de 880 pie/minuto (243,8 m/min) en condiciones de procesado similares que dan como resultado un espesor de revestimiento de 0,5 milésimas de pulgada (12,7 micrómetros).

El término "polímero", según se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por medio de polimerización de monómeros, del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero de este modo engloba el término "homopolímero", normalmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados únicamente a partir de un tipo de monómero así como "copolímero" que hace referencia a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes.

El término "LDPE", según se usa en la presente memoria, también puede hacer referencia a un "polímero de etileno de alta presión" o a "polietileno altamente ramificado" y se define para hacer referencia a que el polímero está parcial o completamente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de

14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo el documento US 4.599.392).

La expresión "polietileno funcionalizado" significa un polietileno que incorpora al menos un grupo funcional en su estructura de polímero. Los grupos funcionales ejemplares pueden incluir, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados mono- y di-funcionales, anhídridos de ácido carboxílico mono- y di-funcionales etilénicamente insaturados, sus sales y sus ésteres. Dichos grupos funcionales se pueden injertar hasta un homopolímero de etileno o un interpolímero de etileno- α -olefina, o se pueden copolimerizar con etileno y comonómeros adicionales opcionales para formar un interpolímero de etileno, el comonómero funcional y opcionalmente otro(s) comonómero(s).

La expresión "ramificación de cadena larga" o "LCB", según se usa en la presente memoria, significa una longitud de cadena de al menos 6 carbonos, por encima de la cual no se puede distinguir la longitud usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . La ramificación de cadena larga puede ser tan larga como aproximadamente la misma longitud que la cadena principal del polímero a la cual se une.

La expresión "distribución de peso molecular" o "MWD", según se usa en la presente memoria, se define como la proporción de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número (M_w / M_n). M_w y M_n se determinan de acuerdo con métodos conocidos en la técnica usando GPC convencional.

Se define la proporción de M_w (absoluto)/ M_w (GPC) o "Gr," según se usa en la presente memoria, en la que M_w (absoluto) es el peso molecular expresado en peso procedente del área de dispersión de luz a bajo ángulo (tal como 15 grados) y la masa inyectada de polímero y M_w (GPC) es el peso molecular expresado en peso obtenido a partir de calibración de GPC. Se calibra el detector de dispersión de luz para producir un peso molecular medio expresado en peso equivalente, en forma de instrumento GPC, para el patrón de homopolímero de polietileno como NBS 1475.

2. Descripción de la Composición

Las realizaciones de la composición de extrusión de la invención son mezclas de una o más resinas de polietileno multimodales, que comprenden cada una un componente de peso molecular elevado con una ramificación de cadena larga sustancial y al menos una resina de polietileno de peso molecular reducido, mezclada con una o más resinas de LDPE o mezclas de LDPE y una o más resinas de LDPE funcionalizadas, opcionalmente con polímeros adicionales, tales como cantidades menores de polipropileno. Mientras las realizaciones de la invención pueden comprender hasta 20 % de LDPE, una realización preferida comprende aproximadamente 90 % de al menos un componente de PE Multimodal basado en el peso total de la composición. En otra realización preferida, la composición comprende al menos aproximadamente 94 % de componente de PE multimodal, y en una realización más preferida la composición comprende 96 % del componente de PE multimodal.

Las realizaciones de la composición de la invención también contienen de 2 % a 20 %, preferentemente de 4 % a 10 %, basado en el peso total de la composición, de al menos un LDPE. Debería entenderse que la cantidad total de PE multimodal y LDPE no necesariamente tiene que ser igual a 100 %.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, actualmente se piensa que el reducido rebaje hacia el interior proporcionado por medio de las composiciones de la invención, a pesar de los bajos niveles de LDPE presente, se debe a la arquitectura molecular del componente de PE multimodal de la composición. Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, se piensa que el componente altamente ramificado, de peso molecular elevado del PE multimodal conduce a un equilibrio único de la capacidad de procesado y la aptitud para extrusión vista en las realizaciones de las composiciones de extrusión de polietileno de la invención.

3. LDPE

El LDPE preferido para su uso en la presente invención tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,935 g/cc. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,916 hasta 0,935 g/cc quedan incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser a partir de un valor límite de 0,916 g/cc; de 0,917 g/cc, o de 0,918 g/cc hasta un límite superior de 0,922 g/cc, 0,927 g/cc o 0,935 g/cc. Por ejemplo, el LDPE puede tener un valor de densidad dentro del intervalo de 0,917g/cc a 0,922 g/cc o como alternativa de 0,918 g/cc a 0,934 g/cc. El LDPE preferido para su uso en la presente invención tiene un índice en masa fundida (I_2) desde 0,2 g/10 minutos hasta 10 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,2 g/10 minutos hasta 10 g/10 minutos quedan incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice en masa fundida (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,3 g/10 minutos, 0,4 g/10 minutos o 0,5 g/10 minutos hasta un valor límite superior de 1 g/10 minutos, 2 g/10 minutos, 3 g/10 minutos o 7 g/10 minutos. Por ejemplo, el LDPE puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 g/10 minutos a 3 g/10 minutos; o en la alternativa, el LDPE puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,4 g/10 minutos a 7 g/10 minutos. En algunas realizaciones, el índice en masa fundida (I_2) de LDPE puede ser mayor que aproximadamente 0,25 g/10 minutos, o alternativamente, mayor que 0,3 g/10 minutos. En algunas realizaciones, el índice en masa fundida (I_2) de LDPE puede ser menor que 3 g/10 minutos, o alternativamente, menor que aproximadamente 0,7 g/10 minutos. Mientras que se puede usar LDPE con un $M_w/M_n > 5,0$ medido por medio de GPC convencional en las realizaciones de la composición de la invención, las realizaciones preferidas de la composición incluyen un LDPE

que tiene un M_w/M_n medido por medio de GPC convencional mayor que aproximadamente 10. El LDPE preferido puede tener una proporción de $M_w(\text{abs})/M_w(\text{GPC})$ (o valor de GR) mayor que aproximadamente 2,0 con valores de Gr mayores que 3 ó 3,5, preferentemente usados en algunas aplicaciones. Medido por medio de un detector triple de GPC, el valor de $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI})$ es $> 2,0$, más preferentemente $> 3,0$ y del modo más preferido de $> 3,3$. El LDPE más preferido se puede preparar en el proceso de autoclave en condiciones de fase individual diseñadas para impartir niveles elevados de ramificación de cadena larga como se describen en la publicación de patente PCT WO 2005/023912.

La composición de algunas realizaciones de la presente invención también puede incluir mezclas de LDPE/LDPE en las que una de las resinas de LDPE tiene un índice en masa fundida relativamente más elevado, y la otra tiene un índice en masa fundida más bajo y tiene una ramificación más elevada. El componente con el índice en masa fundida más elevado se puede obtener a partir de un reactor tubular, y se puede añadir un componente de ramificación más elevada y MI más bajo en una etapa de extrusión por separado o usando un reactor de autoclave/tubular paralelo en combinación con métodos especiales para controlar el índice en masa fundida de cada reactor, tal como la recuperación de telómero en la corriente de reciclaje o la adición de etileno nuevo al reactor de autoclave, o cualesquiera otros métodos conocidos en la técnica para controlar el índice en masa fundida obtenido en cada reactor. El índice en masa fundida (I_2) de LDPE tubular para su uso en la composición de la invención está preferentemente dentro del intervalo de 0,2 g/10 minutos - 5,0 g/10 minutos, y más preferentemente de 0,2 g/10 minutos a 1,0 g/10 minutos y del modo más preferido de 0,2 g/10 minutos a 0,5 g/10 minutos. Las resinas de LDPE de autoclave de dos fases también se pueden usar, con un intervalo de índice en masa fundida (I_2) de 0,2 g/10 minutos - 5,0 g/10 minutos y más preferentemente de 0,2/10 minutos hasta 1,0 g/10 minutos y del modo más preferido de 0,2/10 minutos hasta 0,5 g/10 minutos.

Las composiciones poliméricas de etileno de alta presión apropiadas para su uso en la preparación de las realizaciones de la composición de extrusión de la invención incluyen polietileno de baja densidad (homopolímero), etileno copolimerizado con al menos una α -olefina por ejemplo buteno, y etileno copolimerizado con al menos un comonomero α,β -etilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo y acetato de vinilo. Una técnica apropiada para la preparación de las composiciones de copolímero de etileno de alta presión útiles se describe en la Patente de EE.UU. 4.599.392.

Mientras que se piensa que tanto los copolímeros como los homopolímeros de etileno de alta presión son útiles en la invención, generalmente se prefiere polietileno homopolimérico.

4. PE multimodal

PE multimodal, según se usa en la presente memoria, incluye resinas de polietileno lineales y sustancialmente lineales. El PE multimodal usado en las realizaciones de la invención puede tener una densidad de 0,860 a 0,965 g/cc. Todos los valores y subintervalos desde 0,860 hasta 0,965 g/cc quedan incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un valor límite inferior de 0,860 g/cc, 0,875 g/cc, 0,900 g/cc, 0,905 g/cc, o 0,910 g/cc hasta un valor límite superior de 0,965 g/cc, 0,960 g/cc, 0,950, 0,940, o 0,930 g/cc. Por ejemplo, el LDPE puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,875 g/cc hasta 0,940 g/cc o como alternativa dentro del intervalo de 0,905 g/cc a 0,965 g/cc. El PE multimodal se puede preparar por medio de polimerización en fase gas, en fase de disolución o en suspensión o cualquiera de sus combinaciones, usando cualquier tipo de reactor individual o una combinación de dos o más reactores y cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica. El PE multimodal usado en las realizaciones preferidas de la composición de extrusión de la invención se prepara en el proceso de disolución que opera bien en modo de reactor dual en paralelo o en serie.

PE multimodal preparado por medio de un modo de reactor dual comprende un componente de elevado índice en masa fundida (I_2) (o bajo peso molecular) preparado en un reactor con un componente de bajo índice en masa fundida (I_2) (o peso molecular elevado) preparado en un segundo reactor, en el que (\log_{10} del componente de elevado índice en masa fundida) - (\log_{10} del componente de bajo índice en masa fundida) es mayor o igual que 2,0. En las realizaciones, la parte de peso molecular elevado contiene ramificación de cadena larga. El componente de peso molecular bajo es tal que se puede preparar un PE multimodal de reactor dual bien con un catalizador molecular tal y como se ha descrito en la presente memoria, o con un catalizador heterogéneo tal como un catalizador de Ziegler/Natta, mientras que se puede preparar la parte de peso molecular elevado con un catalizador molecular.

La densidad de PE multimodal está limitada únicamente por los límites teóricos, y puede estar seleccionada tal y como se desee para la aplicación de uso final pretendida. El copolímero preferido para PE multimodal incluye cualquier alfa-olefina C_3 - C_{20} , aunque se prefieren 1-hexeno y 1-octeno para muchas aplicaciones. También se pueden usar los dienos, incluyendo butadieno y dienos con número de carbono superior para preparar PE multimodal usado en las realizaciones de la composición de la invención. Se usa 1,9 decadieno en determinadas realizaciones preferidas.

PE multimodal usado en las realizaciones preferidas de las composiciones de la invención comprende un componente de peso molecular elevado (HMW), en el que el componente de HMW contiene ramificación de cadena sustancialmente larga.

El índice en masa fundida (I_2) preferido para la parte PE multimodal de la composición de la invención está dentro del intervalo de 5-15 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 5 hasta 15 g/10 minutos quedan incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un valor límite inferior de índice en masa fundida (I_2) desde un límite inferior de 5 g/10 minutos, 6 g/10 minutos ó 7 g/10 minutos hasta un valor límite superior de 10 g/10 minutos, 11 g/10 minutos, 13 g/10 minutos o 15 g/10 minutos. Por ejemplo, el PE multimodal puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 5 a 13 g/10 minutos; o como alternativa, el PE multimodal puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 7 a 11 g/10 minutos. La proporción I_{10}/I_2 de PE multimodal puede ser mayor o igual que 7,0. En realizaciones alternativas, la proporción I_{10}/I_2 puede ser mayor o igual que 8, mientras que en otras realizaciones la proporción I_{10}/I_2 puede ser mayor o igual que 10. La resina de PE multimodal incluye más de un componente, entonces al menos uno de dichos componentes de PE multimodal es preferentemente un polímero de peso molecular elevado con una ramificación de cadena sustancialmente larga (el componente de HMW-LCB) con las restricciones siguientes con respecto a la totalidad de resina de PE multimodal:

a. $M_w(\text{Abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$;

b. $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calculado}) > 1,4$ y $< 3,0$ en la que $M_z(\text{calculado})$ se calcula a partir de M_I medido de acuerdo con $M_z(\text{calculado}) = 1,5 * 10^{(5,077 - 0,284 * \log_{10}(I_2))}$.

c. $I_2 > 8,0$ g/10 minutos y $< 15,0$ g/10 minutos; y

d. $\text{CDF}(\text{fracción RI}) > 0,01$ a un valor de $\log_{10}(M_w)$ de 5,5.

Preferentemente, el componente de HMW-LCB de PE multimodal comprende de 15 % a 35 % en peso de resina de PE multimodal, preferentemente de 20 % a 30 % y del modo más preferido de 23 % a 27 %. El componente de HMW-LCB de PE multimodal se fabrica de tal forma que se introduce tanto LCB como resulte posible en el proceso en disolución. Esto supone llevar a cabo el proceso de disolución en condiciones que favorezcan la formación de macrómeros con terminación de vinilo (temperatura de reacción elevada y/o utilizando un catalizador que favorezca este modo de terminación) y que favorezca la incorporación de estos macrómeros (concentraciones de etileno bajas y/o utilizando un catalizador que favorezca la incorporación de estos macrómeros). De manera adicional, la utilización de un dieno como comonomero es útil para aumentar la ramificación de este componente. Detalles de un proceso en disolución que utiliza catalizadores que favorecen la ramificación de cadena larga se pueden encontrar en el documento WO 2007136506.

En otro aspecto preferido de la invención, el PE multimodal contiene únicamente los componentes de I_2 bajo y elevado y de este modo contiene MWD bimodal medido por medio de GPC-LS. Las Figuras 3 y 4 ilustran MWD bimodal de resinas de PE multimodales ejemplares de la presente invención. De este modo, dicha composición se prepara preferentemente en un proceso de reacción en disolución de dos etapas. En realizaciones alternativas de la invención, la resina de PE multimodal se puede preparar en un reactor individual con dos o más catalizadores diferentes, seleccionados para dar lugar a resinas de peso molecular ampliamente diferente en las mismas condiciones de reactor o, en otra realización alternativa, preparadas por medio de mezcla de uno o más componentes de alto peso molecular y uno o más componentes de bajo peso molecular. Este último método no resulta preferido ya que retira la ventaja de eliminar la mezcla de pos-reactor. El uso de catalizadores múltiples en un reactor, aunque posible, no resulta preferido ya que los pesos moleculares que difieren ampliamente para los dos componentes se pueden obtener más fácilmente en dos reactores separados en los que se pueden controlar las condiciones para que sean favorables con respecto a la formación de los pesos moleculares que se necesitan. En situaciones de fabricación en las que se reciclan etileno e hidrógeno a partir del final de proceso y se alimentan en el reactor en el que se está produciendo el componente de peso molecular elevado, es preferible retirar el hidrógeno por algunos medios, incluyendo la reacción catalítica del mismo con etileno tras la separación de gas a partir de la mezcla de polímero/disolvente para producir etano o antes de la separación de etileno e hidrógeno a partir de la mezcla de disolvente/alfa-olefina.

Los polímeros de peso molecular elevado que contienen LCB se preparan preferentemente con un catalizador de peso molecular que da lugar a una resina con un MWD máximo de 3,0 y capaz de introducir LCB y formando un peso molecular elevado tal y como el descrito en las solicitudes de patente WO2007/136497, WO2007/136506, WO2007/136495, WO2007/136496, 2007136494. Los componentes de peso molecular bajo se pueden preparar con cualquier catalizador de la técnica para preparar polietileno lineal o sustancialmente lineal. No obstante, se prefiere un polímero con $MWD < 2,2$. Se prefiere más una distribución de comonomero homogénea, en el caso de comonomeros de etileno- α -olefina. Se pueden usar todos los niveles típicos y posibles de contenido de comonomero en varias realizaciones de la invención y están seleccionados para adaptarse a las condiciones de reacción seleccionadas y catalizador. De este modo, varias realizaciones de PE multimodal utilizadas en las composiciones de extrusión de la invención exhiben un intervalo grande de densidades de polietileno conocido en la técnica. Se puede obtener la densidad final por medio de cualquier combinación apropiada de distribuciones de densidad entre los componentes. El diseño de la composición con respecto a la densidad viene dictado por medio de las propiedades necesarias para la aplicación de uso final y se comprende bien en la técnica.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, actualmente se piensa que la presencia de LCB en el(los) componente(s) de peso molecular bajo tiene un pequeño efecto sobre el rendimiento de las composiciones de la invención durante la extrusión (es decir, motor-carga, rebaje hacia el interior, extracción, inestabilidades) y sobre las propiedades del producto sometido a extrusión y cualquier nivel de LCB del(de los) componente(s) de peso molecular bajo de PE multimodal se encuentra dentro del alcance de la invención.

Debido a la distribución amplia de peso molecular de los polímeros catalizados por Zielger-Natta y por cromo, preferentemente el(los) componente(s) de bajo peso molecular de las composiciones de la invención está(n) preparado(s) con MWD < 2,2, usando un catalizador molecular, tal como un catalizador de geometría combinada u otro catalizador capaz de producir dicho polímero, tal y como se describe en las patentes de EE.UU.. Nos. 5.272.236; 5.278.272; 5.582.923; y 5.733.155, y tal y como se describe en las solicitudes de patente WO 2007136497, WO 2007136506, WO 2007136495, WO 2007136496y WO 2007136494. Esto es porque la gran cantidad de moléculas de peso molecular bajo cuando se usan resinas de distribución de peso molecular amplio provoca humos inaceptables durante la extrusión y fracciones aptas para extracción de alto contenido de hexano en el polímero sometido a extrusión lo que puede resultar inaceptable, especialmente en aplicaciones que están en contacto con alimentos. Cuando se prepara el polímero en el proceso en disolución es preferible que el catalizador usado para preparar el componente de peso molecular elevado pueda generar un producto de peso molecular elevado que contenga niveles elevados de LCB a una temperatura de reactor > 190 °C y a una eficacia aceptable. Dichos catalizadores y métodos de uso se describen en los documentos WO 2007136497, WO 2007136506, WO 2007136495, WO 2007136496 y WO 2007136494.

5. Detalles del método de GPC usado en la presente memoria

Con el fin de determinar los momentos de GPC usados para caracterizar las composiciones poliméricas, se usó el siguiente procedimiento:

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de doble ángulo Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Se usó un ángulo de 15 grados en el detector de dispersión de luz para el cálculo de los pesos moleculares. Se llevó a cabo la recogida de datos usando un soporte lógico Viscotek (Houston, TX) TriSEC versión 3 y un Gesto de Datos Viscotek DM400 de cuatro canales. Se equipó el sistema con un dispositivo de desgasificación de disolvente en continuo procedente de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se operó el compartimiento del carrusel a 140 °C y se operó el compartimiento de columna a 150 °C. Las columnas usadas fueron 7 columnas mixtas-A LS de 20 micrómetros de Polymer Laboratories. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 gramos en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno. Se agitaron las muestras de polietileno suavemente a 160 °C, durante 4 horas. El volumen de inyección usado fue de 200 microlitros y el caudal fue de 1,0 mililitros/minuto.

Se llevó a cabo la calibración del conjunto de columna de GPC con 18 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que variaron desde 580 hasta 8.400.000 que estuvieron dispuestos en 5 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se prepararon patrones de poliestireno a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. En primer lugar se procesaron las mezclas de patrones estrechos con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Let.*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. Se usa un polinomio de cuarto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno.

El recuento total de pisos del conjunto de columnas del GPC se llevó a cabo con Eicosano (preparado con 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). Se midieron la cuenta de placa y la simetría en una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$(1) \text{ Cuentas en Placa} = 5,54 * (\text{RV al máximo de pico} / (\text{Anchura de pico a la mitad de altura}))^2,$$

en la que RW es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros.

(2) Simetría = (Anchura de pico trasero a un décimo de altura - RV al máximo de pico) / (RV al máximo de pico - anchura de pico delantero a un décimo de altura)

en la que RW es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros.

5 El Enfoque Sistemático para la determinación de los desajustes de multi-detector se llevó a cabo de manera coherente con lo publicado por parte de Balke, Mourey y col. (Mourey and Balke, Chromatography Polym. Capítulo 12 (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados de log de MW de detector dual procedentes de poliestireno 1683 amplio de Dow hasta los resultados de calibración de columna de patrón estrecho a partir de la curva de calibración de patrones estrechos usando el soporte lógico doméstico. Los datos de peso molecular se obtienen de manera coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B.H., J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). Se obtuvo la concentración inyectada total usada para la determinación del peso molecular a partir del área de índice de refracción de muestra y la calibración de detector de índice de refracción a partir de un homopolímero de polietileno lineal de peso molecular 115.000. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

10 Con el fin de controlar las desviaciones, con el tiempo, que pueda contener un componente de elución (provocado por medio de cambios cromatográficos) y un componente de caudal (provocado por medio de cambios en la bomba), generalmente se usa un pico estrecho de elución tardía como "pico marcador". Por tanto, se estableció un marcador de caudal basado en el desajuste de pico de aire entre el disolvente de sistema cromatográfico desgasificado y la muestra de elución sobre una de las mezclas de cóctel de poliestireno. Se usó el marcador de caudal para corregir linealmente el caudal de todas las muestras por medio de alineación de los picos de aire. Posteriormente, se asume que cualesquiera cambios en el tiempo del pico marcador están relacionados con un cambio lineal tanto en el caudal como en la pendiente cromatográfica.

15 Con el fin de facilitar la precisión más elevada de una medición de volumen de retención (RV) del pico de marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste por mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación de segundo grado se usa entonces para resolver la verdadera posición del pico. Tras calibrar el sistema basado en el pico de marcador de flujo, se calcula el caudal eficaz (como medición de pendiente de calibración) a partir de la Ecuación 1. En un sistema de SEC de alta temperatura, se puede usar un pico de desajuste antioxidante o un pico de aire (si la fase móvil se desgasifica lo suficiente) como marcador de flujo eficaz. Las características principales del marcador de caudal eficaz son como se muestra a continuación: el marcador de flujo debe ser mono-disperso. El marcador de flujo se debe diluir por completo en el volumen total de permeación de la columna. El marcador de flujo no debe interferir con la ventana de integración cromatográfica de la muestra.

(3) Caudal Eficaz = Caudal Nominal * Calibración de Marcador de Flujo / Marcador de Flujo Observado

25 El conjunto de columnas preferente es de un tamaño de partícula de 20 micrómetros y de porosidad "mixta" para separar adecuadamente las fracciones de peso molecular más elevadas apropiadas a las reivindicaciones. La verificación de la adecuada separación de columna y de la apropiada velocidad de corte se puede hacer viendo el bajo ángulo (menor de 20 grados) del detector en línea de dispersión de luz sobre un patrón de polietileno de alta presión y baja densidad NBS 1476. El cromatograma de dispersión de luz apropiado debería parecer bimodal (pico de MW muy elevado y pico de peso molecular moderado) con alturas de pico aproximadamente equivalentes. Debe haber una separación adecuada, que se demuestra a través de una altura de la depresión entre los dos picos de menos de la mitad de la altura total del pico LS. El recuento de pisos para el sistema cromatográfico (basado en eicosano tal como se indica anteriormente) debe ser mayor de 32.000 y la simetría debe ser entre 1,00 y 1,12.

6. Preparación de la Composición de Extrusión de Polímero

35 Se pueden preparar las mezclas preferidas para la preparación de las composiciones de extrusión de polímero de la presente invención por cualquier medio conocido en la técnica incluyendo mezcla en seco en tambor, alimentación de peso, mezcla con disolvente, mezclas en masa fundida por medio de un compuesto o por medio de extrusión con aporte lateral, o similar así como también sus combinaciones. También se puede mezclar la composición de extrusión de la invención con otros materiales poliméricos, tales como polipropileno, copolímeros de etileno de alta presión, tales como acetato de etilvinilo (EVA) y ácido acrílico y similares, interpolímeros de etileno-estireno, con tal de que se mantengan la reología y la arquitectura molecular necesarias como queda evidenciado por medio de GPC de detector múltiple. Se puede usar la composición de la invención para preparar artículos de monocapa o multicapa y estructuras, por ejemplo, en forma de sellante, adhesivo o capa de unión. Se pueden mezclar los otros materiales poliméricos con la composición de la invención para modificar las características de procesado, resistencia de película, sellado térmico o adhesión como se conoce de forma general en la técnica.

45 Se pueden usar tanto LDPE como las partes de PE multimodal de la composición preferida en una forma modificada química o físicamente para preparar la composición de la invención. Se pueden conseguir dichas modificaciones por medio de cualquier técnica conocida tal como, por ejemplo, por medio de ionomerización e injertado por extrusión.

También se pueden incluir aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, sustancias fenólicas impedidas tales como Irganox® 1010 o Irganox® 1076 suministrado por Ciba Geigy), fosfitos (por ejemplo, Irgafos® 168, suministrado también por Ciba Geigy), aditivos de unión (por ejemplo, PIB), Standostab PEPQ™ (suministrado por Sandoz), pigmentos, colorantes, sustancias de relleno y similares, en la composición de extrusión de polímero de la presente invención, en la medida en que no interfieran con la extracción elevada y rebaje hacia el interior reducido descubiertos por los solicitantes. Preferentemente, estas composiciones no contienen o únicamente contienen cantidades menores de antioxidantes ya que estos compuestos pueden interferir con la adhesión al sustrato. El artículo preparado a partir de o usando la composición de la invención puede también contener aditivos para mejorar las características antibloqueo y el coeficiente de fricción incluyendo, pero sin limitarse a, dióxido de silicio tratado y no tratado, talco, carbonato de calcio, y arcilla, así como también, amidas de ácido graso primarias, secundarias y sustituidas, agentes de liberación de rodillo frío, revestimientos de silicona, etc. También se pueden añadir otros aditivos para mejorar las características anti-nebulización de, por ejemplo, películas moldeadas transparentes, como se describe, por ejemplo, por parte de Niemann en la patente de EE.UU. 4.486.552. Todavía otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario solos o combinados con copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) u otros polímeros funcionales, se pueden añadir también para mejorar las características antiestáticas de revestimientos, perfiles y películas de esta invención y posibilitar, por ejemplo, el envasado o la elaboración de artículos electrónicamente sensibles. Otros polímeros funcionales tales como polietileno injertado con anhídrido maleico también se pueden añadir para mejorar la adhesión, en especial a sustratos polares. Otros ejemplos de polietileno funcionalizado que se pueden añadir a las realizaciones de las composiciones de extrusión de la presente memoria incluyen: copolímeros de etileno y ácido carboxílico etilénicamente insaturado tal como ácido acrílico y ácido metacrílico; copolímeros de etileno y ésteres de ácido carboxílico tales como acetato de vinilo; polietileno injertado con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico, tal como anhídrido maleico. Ejemplos específicos de dicho polietileno funcionalizado pueden incluir, copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímero de etileno/ácido metacrílico (EMAA), sus sales (ionómeros), varios polietilenos injertados con anhídrido maleico (MAH) tal como polietileno de baja densidad y presión elevada injertado con MAH, interpolímeros de α -olefina de etileno lineales y heterogéneamente ramificados (que comúnmente han sido denominados como polietileno de densidad lineal baja y polietileno de densidad ultrabaja), interpolímeros de α -olefina de etileno lineales y homogéneamente ramificados, interpolímeros de α -olefina y etileno sustancialmente lineales y HDPE.

Se pueden preparar construcciones de multi-capa que comprenden la composición de la invención por medio de cualquier medio conocido que incluye co-extrusión, laminados y similares y sus combinaciones. Además, se pueden emplear las composiciones de la presente invención en operaciones de co-extrusión en las cuales se usa un material de extracción elevado para "transportar" esencialmente uno o más materiales de baja extracción. En particular, las composiciones de la presente invención se adaptan bien para transportar un material de baja extracción.

Las composiciones de extrusión de polímero de etileno de la presente invención, ya sea una construcción de monocapa o de multicapa, se pueden usar para preparar revestimientos de extrusión, perfiles de extrusión y películas coladas de extrusión como se sabe de forma general en la técnica. Cuando se usa la composición de la invención con fines de revestimiento o en construcciones de multicapa, los sustratos o las capas de material adyacente pueden ser polares o no polares incluyendo por ejemplo, pero sin limitarse a, productos de papel, metales, materiales cerámicos, vidrio y varios polímeros, en particular otras poliolefinas, y sus combinaciones. Para el perfilado por extrusión, se pueden fabricar potencialmente varios artículos incluyendo, pero sin limitarse a, juntas para frigorífico, recubrimientos para alambres y cables, revestimientos para alambres, tubos médicos y tuberías de agua, en las que las propiedades físicas de la composición son apropiadas para tal fin. La película moldeada por extrusión preparada a partir de o con la composición de la invención se puede usar potencialmente en envases para alimentos y aplicaciones industriales de estirado sobre horma.

Ejemplos de la invención y comparativos

Los siguientes ejemplos muestran algunas de las realizaciones particulares de la presente invención, pero no se debería interpretar que entienden la invención de forma limitada a las realizaciones particulares mostradas.

Las resinas de PE multimodal usadas en los Ejemplos de la Invención ("De la Invención") 1-8 y varias resinas usadas que no son de la invención en los Ejemplos Comparativos ("Comparativos") A-C.

La Tabla 1 recoge la proporción de I_2 , I_{10} y I_{10}/I_2 de resinas de PE multimodales 1-8, preparadas en un modo de reactor dual con un peso molecular elevado, componente de ramificación de cadena larga y ejemplos A-C comparativos de resinas de polietileno lineales. La Tabla 1 indica los catalizadores usados en la preparación de los ejemplos 1-8 de la invención de resinas así como el polímero nominal producido por el catalizador de peso molecular elevado como porcentaje de peso de polímero total.

Preparación de polómeros:

Se prepararon copolímeros de etileno-octeno usando dos reactores de tanque agitado continuos (CSTR) conectados en paralelo. Cada reactor está hidráulicamente lleno y se ajusta para operar en condiciones de estado estacionario.

5 Se produjeron Ejemplos de la Invención 1-8 en reactores duales operados en paralelo, cuyas condiciones se tabulan en las Figuras 1 y 2. Se prepara la muestra de reactor primario haciendo fluir monómeros, disolvente, catalizador, cocatalizador y MMAO en el reactor primario de acuerdo con las condiciones de proceso que se muestran en la Figura 1. Se prepara la muestra de reactor secundario haciendo fluir una corriente separada de monómeros, disolvente, catalizador, cocatalizador y MMAO de acuerdo con las condiciones de proceso mostradas en la Figura 2. Se combinan las dos corrientes de reactor después de los reactores y se mezclan, desvolatilizan y someten juntas a formación de pellas. Se prepararon los Ejemplos Comparativos A y B en un modo de reactor individual usando justo el reactor primario. El disolvente para las reacciones de polimerización es una mezcla de hidrocarburos (SBP 100/140) adquirida en Shell Chemical Company y purificada por medio de lechos de tamices moleculares 13-X antes de uso. A menos que se especifique lo contrario, todos los reactivos se manipularon en condiciones anaerobias usando procedimientos estándar para la manipulación de materiales extremadamente sensibles al aire y al agua. Se desgasificaron los disolventes y se secaron sobre tamices moleculares antes del uso.

Tabla 1A

Ejemplo de la Invención 1-8	Catalizador: HMW/LMW	% de HMW (nominal)	I ₂ (g/10 minutos)	I ₁₀ (g/10 minutos)	I ₁₀ /I ₂
1	A/B	25	14,3	126	8,8
2	A/C	25	11,7	123	10,5
3	A/C	35	11,2	146	13,1
4	D/C	25	12,7	125	9,9
5	D/C	35	11,4	141	12,4
6	E/C	25	12,1	191	15,8
7	E/C	35	10,7	258	24,1
8	A+DDE/C	25	13,8	101	7,3

15

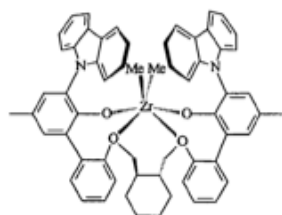
TABLA 1B

Ejemplo Comparativo A-C	Catalizador: HMW/LMW	% de HMW (nominal)	I ₂ (g/10 minutos)	I ₁₀ (g/10 minutos)	I ₁₀ /I ₂
A	A	*	11,2	86	7,7
B	D	*	19,9	132	6,6
C	--	--	12,0	67	5,6
* Resinas de componente individual					

20

Para el Ejemplo de la Invención 8, se alimentó 1,9-decadieno (mostrado como +DDE en la Tabla 1A) con una tasa de 11,8 g/h. Los catalizadores A, C-E utilizados para producir las resinas de los Ejemplos de la Invención 1-8 y de los Ejemplos Comparativos A-B de las Tablas 1A y 1B son como se muestra a continuación:

5

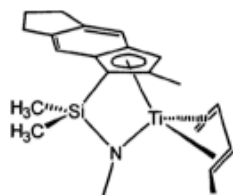


Catalizador A

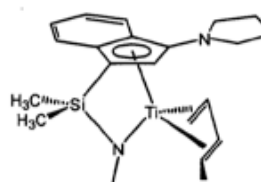


Catalizador C

10



Catalizador D



Catalizador E

15

20

25

30

Se puede preparar el catalizador A usando el proceso que se describe en el documento WO 2007136497 (y las referencias incorporadas en el mismo). El Catalizador B es un catalizador heterogéneo de tipo Ziegler preparado sustancialmente de acuerdo con el documento US 4.612.300 (Ej. P) por medio de adición secuencial, a un volumen de Isopar E, de una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en Isopar E, una disolución de EtAlCl₂ en hexano y una disolución de Ti(O-iPr)₄ en Isopar E, para dar lugar a una composición que contiene 0,17M y una proporción de Mg/Al/Ti de 40/12/3. Posteriormente, se trató una alícuota de esta composición que contenía 0,064 mmol de Ti con una disolución diluida de Et₃Al para dar lugar a un catalizador activo con una proporción final de Al/Ti de 8/1. Se puede preparar el Catalizador C usando el proceso descrito en el documento US 5.512.693. Se puede preparar el Catalizador D usando el proceso descrito en el documento WO 9849212 y se puede preparar el Catalizador E usando el proceso descrito en el documento WO 9806727. El co-catalizador es tetraquis(pentafluorofenil)borato de bis(talcoalquil hidrogenado)metil amonio y se puede preparar usando el proceso descrito en la patente de EE.UU. 5.919.983. El Ejemplo Comparativo C es una resina de polietileno homogénea comercial disponible en ExxonMobil.

Se midió el índice en masa fundida (I₂) a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03. Se midió el índice en masa fundida (I₁₀) a 190°C bajo una carga de 10,0 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03.

Las Tablas 2A y 2B recogen los datos de GPC de las resinas de los Ejemplos 1-8 de la Invención y de los Ejemplos Comparativos A-C en las Tablas 1A y 1B.

Tabla 2A

Ejemplo de la Invención. 1-8	M _n	M _w	M _z	MWD	M _z /M _p	M _z (calc)	M _z / M _z (calc)	M _w (abs)/ M _w (RI)
1	6.550	49.450	143.400	7,550	2,900	84168	1,704	1,14
2	21.430	64.490	200.500	3,009	3,109	89004	2,253	1,16
3	18.560	60.360	174.700	3,252	2,894	90158	1,938	1,17
4	16.990	60.660	199.000	3,570	3,281	87116	2.284	1,07
5	15.430	55.150	153.500	3,574	2,783	89796	1,709	1,16
6	13.470	61.270	226.700	4,549	3,700	88306	2,567	1,09
7	6.370	54.640	227.300	8,578	4,160	91358	2,488	1,06
8	9.370	47.770	138.700	5,098	2,903	84990	1,632	1,51

TABLA 2B

Ejemplo Comparativo A-C	M _n	M _w	M _z	MWD	M _z /M _p	M _z (calc)	M _z / M _z (calc)	M _w (abs)/ M _w (RI)
A	31.020	51.130	105.500	1,648	2,063	90204	1,170	1,23
B	21.680	48.590	80.700	2,241	1,661	76620	1,053	1,13
C	20.740	52.320	93.800	2,52	1,79	88490	1,06	1,06

Las Tablas 3A-3B recogen determinados parámetros clave para las resinas del ejemplo de la invención y el ejemplo comparativo en las Tablas 1A-1B.

5

Tabla 3A

Ejemplo de la Invención. 1-8	F= M _w (Abs)/ M _w (RI)	Z = M _z / M _z (calc)	R = fracción CDF(RI) a log ₁₀ (M _w) = 5,5	I ₂ (g/10 minutos)
1	1,14	1,704	0,0158	14,3
2	1,16	2,253	0,0361	11,7
3	1,17	1,938	0,0266	11,2
4	1,07	2,284	0,0282	12,7
5	1,16	1,709	0,0188	11,4
6	1,09	2,567	0,0426	12,1
7	1,06	2,488	0,0361	10,7
8	1,51	1,632	0,0152	13,8

TABLA 3B

Ejemplo Comparativo A- C	F= M _w (Abs)/ M _w (RI)	Z = M _z / M _z (calc)	R = fracción CDF(RI) a log ₁₀ (M _w) = 5,5	I ₂ (g/10 minutos)
A	1,23	1,170	0,0048	11,2
B	1,13	1,053	0,0008	11,0
C	1,06	1,06	0,0011	12,0

10 Se usaron cada una de las resinas de PE multimodal de los Ejemplos de la Invención 1-8 y las resinas de los Ejemplos Comparativos A-C en las Tablas 1A-1B para preparar las mezclas de la composición de extrusión. Se mezclaron cada una de los Ejemplos de polietileno y Ejemplos Comparativos mostrados en las Tablas 1A-1B con LDPE de 4 % en peso. Se describe la resina de LDPE usada en los ejemplos y ejemplos comparativos de las Composiciones de Extrusión mostradas en las Tablas 4A-4B, incluyendo un proceso para la preparación de la resina de LDPE en la publicación de patente PCT WO 2005/023912. De manera más específica, la resina de LDPE usadas se encuentra disponible a partir de The Dow Chemical Company, como LDPE 662i, (que tiene un I₂ de 0,45 g/10 minutos, una densidad de 0,919 g/cc, y M_w(abs)/M_w(GPC) de 3,5). Se produjeron cada uno de los Ejemplos 1-8 de la Invención de Composición de Extrusión y de los Ejemplos A-C Comparativos de Composición de Extrusión en las

15

ES 2 441 741 T3

Tablas 4A-4B y 5A-5B usando los PE multimodales numerado correspondiente de los Ejemplos 1-8 y las resinas de los Ejemplos Comparativos A-C ilustrados en las Tablas 1A-1B.

5 La tabla 4A-4B proporciona índices en masa fundida (I_2) de las mezclas de composición de extrusión tras la mezcla en seco antes de la extrusión. Exceptuando la mezcla del Ej. Comparativo C (que fue tanto calculada como medida), se calculo I_2 usando el modelo:

$$\log_{10} (MI) = f_{LDPE} \cdot \log_{10} (I_2(LDPE)) + f_{Lineal} \cdot \log_{10} (I_2(Lineal))$$

MI = $10^{\log(I_2)}$, en la que f_{LDPE} es la fracción en peso de LDPE y f_{Lineal} es la fracción en peso de la resina lineal, y en la que $f_{LDPE} + f_{Lineal} = 1,0$.

Tabla 4A

Ejemplo de la Invención. 1-8	I_2 (g/10 minutos) (calculado)
1	12,5
2	10,3
3	9,85
4	11,1
5	10,0
6	10,6
7	9,43
8	12,0

10

TABLA 4B

Ejemplo Comparativo A-C	I_2 (g/10 minutos)(calculado) - I_2 (gf/10 minutos)(medido)
A	9,85
B	17,1
C	10,5 - 10,5

15

Las Tablas 5A-5B recogen las propiedades de procesamiento de los Ej. 1-8 de la Invención de Composición de Extrusión y de los Ej. A-C Comparativos de Composición de Extrusión en los que Amps, T en Masa Fundida (temperatura de fusión en °C, HP (potencia) y Prensa (presión) son parámetros de operación del dispositivo de revestimiento y en los que DD es la extracción en pies/minuto.

20

ES 2 441 741 T3

Tabla 5A

Ej. 1-8 de la Invención de Composición de Extrusión	Rebaje hacia el interior (pulgadas) (m) a		DD	HP	Amps	T en masa fundida (°C)	Prensa (psi) (MPa)
	440 pies (134,1 m) por minuto	880 pies (268,2 m) por minuto					
1	4,375 (0,111)	4,000 (0,102)	1500+	35	126	313	1135 (7,82)
2	3,625 (0,092)	3,500 (0,089)	1250	20	75	319	863 (5,95)
3	3,750 (0,095)	3,750 (0,095)	1275	22	78	318	766 (5,28)
4	3,500 (0,089)	3,375 (0,086)	1500+	28	101	315	1105 (7,62)
5	4,000 (0,102)	4,125 (0,105)	1500+	15	55	320	588 (4,05)
6	3,625 (0,092)	3,625 (0,092)	1500+	16	58	317	695 (4,79)
7	4,250 (0,108)	4,250 (0,108)	1500+	17	62	316	655 (4,51)
8	3,750 (0,095)	3,750 (0,095)	1500+	26	94	316	937 (6,46)

TABLA 5B

Ej. A-C Comparativos de Composición de Extrusión	Rebaje hacia el interior (pulgadas) (m) a		DD	HP s	Amp	T en masa fundida (°C)	Prensa (psi) (MPa)
	440 pies (134,1 m) por minuto	880 pies (268,2 m) por minuto					
A	4,250 (0,108)	4,000 (0,102)	1500+	34	121	317	1227 (8,46)
B	4,500 (0,114)	4,125 (0,105)	1500+	30	111	316	994 (6,85)
C	6,375 (0,162)	5,875 (0,149)	1500	40	143	323	1803 (12,43)

REIVINDICACIONES

1. Una resina de polietileno multimodal que comprende un componente de peso molecular elevado que comprende ramificación de cadena larga en el que la resina de polietileno multimodal se caracteriza por:
- $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$;
 - $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,4$ y $< 3,0$ en la que $M_z(\text{calc})$ se calcula a partir de I_2 medido de acuerdo con $M_z(\text{calc}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$;
 - $I_2 > 8,0$ g/10 minutos y $< 15,0$ g/10 minutos;
 - CDF(fracción RI) $> 0,01$ a $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y
 - densidad dentro del intervalo de 0,860 - 0,965 g/cc.
2. Una composición de extrusión que comprende de 80 % a 98 % de un polietileno multimodal y de 2 % a 20 % de LDPE en el que el polietileno multimodal comprende un componente de peso molecular elevado que comprende ramificación de cadena larga y en el que el polietileno multimodal se caracteriza por:
- $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$;
 - $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,4$ y $< 3,0$ en el que $M_z(\text{calc})$ se calcula a partir de I_2 medido de acuerdo con $M_z(\text{calc}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$;
 - $I_2 > 8,0$ g/10 minutos y $< 15,0$ g/10 minutos;
 - CDF(fracción RI) $> 0,01$ a $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y
 - densidad dentro del intervalo de 0,860 - 0,965 g/cc; y
- el LDPE se caracteriza por tener un valor de I_2 menor que 10 g/10 minutos y mayor que 0,2 g/10 minutos, y un $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.
3. La composición de extrusión de la reivindicación 2 en la que la composición comprende de 91 % a 97 % de polietileno multimodal y de 3 % a 9 % de LDPE y además en la que el polietileno multimodal comprende un componente de peso molecular elevado que comprende ramificación de cadena larga y en el que la resina de polietileno multimodal se caracteriza por:
- $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,10$ y $< 1,20$;
 - $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,5$ y $< 2,5$;
 - $I_2 > 9,0$ g/10 minutos y $< 12,0$ g/10 minutos;
 - CDF(fracción de RI) $> 0,02$ a $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y
 - MWD $> 3,0$ y $< 3,5$; y
- el LDPE se caracteriza por tener un valor de I_2 menor que 1,0 g/10 minutos y mayor que 0,3 g/10 minutos, y el valor de $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI})$ es $> 3,2$.
4. Un artículo que comprende al menos una capa de composición de extrusión de polímero de etileno, en la que la composición de extrusión comprende de 80 % a 98 % de polietileno multimodal y de 2 % a 20 % de LDPE en el que el polietileno multimodal comprende un componente de peso molecular elevado que comprende ramificación de cadena larga y en el que la resina de polietileno multimodal se caracteriza por:
- $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 1,05$ y $< 1,6$;
 - $M_z(\text{medido})/M_z(\text{calc}) > 1,4$ y $< 3,0$ en la que $M_z(\text{calc})$ se calcula a partir de I_2 medido de acuerdo con $M_z(\text{calc}) = 1,5 \cdot 10^{(5,077 - 0,284 \cdot \log_{10}(I_2))}$;
 - $I_2 > 8,0$ g/10 minutos y $< 15,0$ g/10 minutos;
 - CDF(fracción RI) $> 0,01$ a $\log_{10}(M_w)$ de 5,5; y
 - densidad dentro del intervalo de 0,860-0,965 g/cc; y
- el LDPE se caracteriza por tener un valor de I_2 menor que 10 g/10 minutos y mayor que 0,2 g/10 minutos, y un $M_w(\text{abs})/M_w(\text{RI}) > 2,0$.

5. El artículo de la reivindicación 4, en el que el artículo está en forma de un perfil de extrusión, un revestimiento de extrusión sobre un sustrato o una película moldeada por extrusión.
6. El artículo de la reivindicación 5, en el que el artículo es un revestimiento de extrusión sobre un sustrato y el sustrato un material textil tejido o no tejido.
- 5 7. El artículo de la reivindicación 4, en el que al menos una capa de una composición de polímero de etileno es una capa sellante, una capa de adhesivo, una capa con resistencia frente al mal uso o una superficie desprendible.
8. El artículo de la reivindicación 7, en el que el artículo es una capa de sellante y en el que la densidad de polietileno multimodal es $< 0,915$ g/cc.
- 10 9. El artículo de la reivindicación 7, en el que el artículo es una superficie desprendible en el que la densidad de polietileno multimodal es $> 0,940$ g/cc.

Condiciones de Proceso para el Reactor Primario

IE 1-8 & CE A+B	Disol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	H ₂ sccm ^a	C ₈ H ₁₆ kg/h	T °C	Conc. Cat. ^b mmol/l	Flujo Cat. g/h	Conc. Cocat. mmol/l	Flujo Cocat. g/h	Conc. MMAO mmol/l	Flujo MMAO g/h	Conv. C ₂ H ₄ (%)
1	9,5	1,51	20,0	0,42	185	0,146	20	0,146	25	5,84	25	90
2	9,3	1,24	3,0	0,93	175	0,146	47	0,146	57	5,84	130	90
3	12,0	1,94	15,0	0,85	185	0,146	62	0,146	76	5,84	100	90
4	11,0	1,25	1,0	0,80	125	0,302	85	0,302	102	5,84	25	90
5	12,0	2,00	30,0	0,70	135	0,302	85	0,302	100	5,84	25	90
6	11,0	1,25	2,5	1,75	135	0,227	52	0,227	43	5,84	35	90
7	12,5	1,99	22,5	1,35	136	0,227	31	0,227	37	5,84	35	90
8	12,0	1,65	75,0	0,53	185	0,146	52	0,146	62	5,84	150	92
A	32,0	6,09	310	2,10	185	0,146	70	0,146	85	5,84	150	89
B	33,3	5,50	327	1,45	135	0,302	227	0,302	272	5,84	50	90

^aSCCM = cm³ estándar / min. ^bLas concentraciones de catalizador ("Cat"), Cocatalizador ("Cocat") y MMAO se listan en forma de mmol/l del metal respectivo en la disolución de alimentación.

FIG. 1

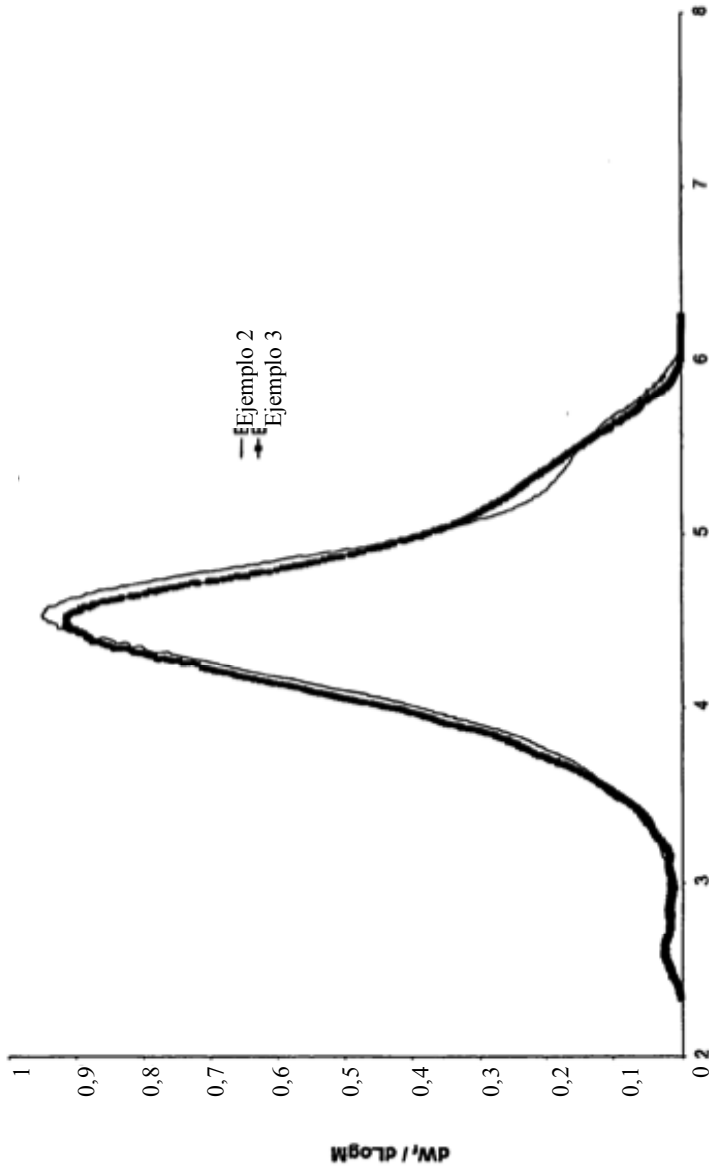
Condiciones de Proceso para el Reactor Secundario

IE 1-8 & CE A-B	Disol. kg/h	C ₂ H ₄ kg/h	H ₂ sccm ^a	C ₈ H ₁₆ kg/h	T °C	Conc. Cat. ^b mmol/l	Flujo Cat. g/h	Conc. Cocat. mmol/l	Flujo Cocat. g/h	Conc. MMAO mmol/l	Flujo MMAO g/h	Conv. C ₂ H ₄ (%)
1	25,0	4,67	275	6,0	185	0,2	-	-	-	-	-	91
2	27,0	4,76	120	1,3	135	0,94	56	0,94	67	5,84	150	90
3	25,0	4,05	135	1,25	135	0,94	55	0,94	66	5,84	165	90
4	27,0	4,76	125	1,2	135	0,94	60	0,94	138	5,84	50	90
5	25,0	4,05	160	1,15	136	0,94	45	0,94	54	5,84	70	90
6	27,0	4,76	205	1,3	135	0,94	32	0,94	38	5,84	30	90
7	25,0	4,05	425	1,75	135	0,94	34	0,94	40	5,84	10	90
8	27,0	4,50	90	1,60	135	0,94	39	0,94	47	5,84	55	90
A	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
B	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

^aSCCM = cm³ estándar / min. ^bLas concentraciones de catalizador, Cocatizador y MMAO se listan en forma de mmol/l del metal respectivo en la disolución de alimentación.

FIG. 2

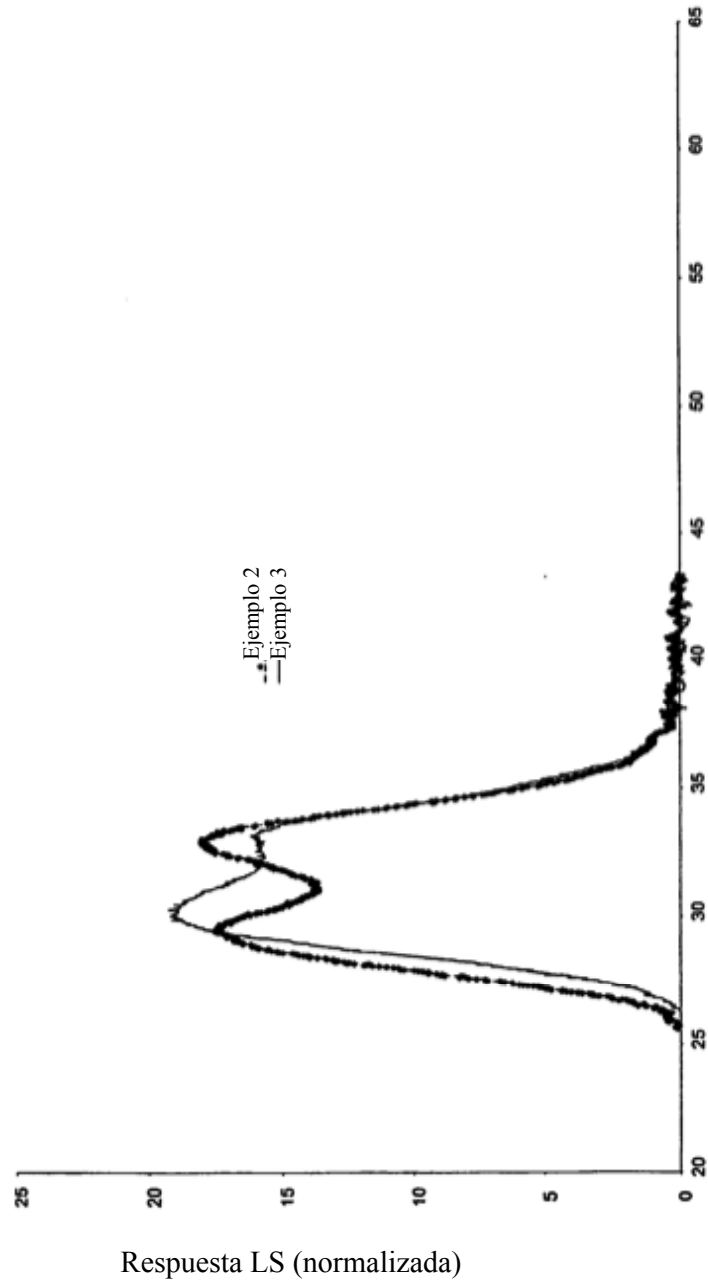
Superposición de MWD Absoluto



Log Peso Molecular (por LALIS)

FIG. 3

Superposición de Dispersión de Luz



Volumen de Retención
FIG. 4

