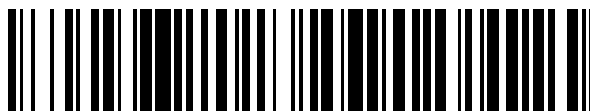


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 131**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2005** **E 05791677 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015** **EP 1778769**

54 Título: **Composición de polímero**

30 Prioridad:

20.08.2004 GB 0418581

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

24.02.2016

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
SCHELDELAAN 482
2040 ANTWERPEN, BE**

72 Inventor/es:

**AMOS, JOHN;
CHAI, CHOON KOOI y
DHEUR, LUC MARIE GHISLAIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 561 131 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 polímero

La presente invención se refiere a películas compuestas por composiciones de polímero de etileno, particularmente a películas compuestas por polímeros multimodales que comprenden un homopolímero y un copolímero de etileno, y también a procedimientos para preparar tales polímeros y películas.

La solicitud de patente EP 897934A describe un compuesto que comprende un polímero de etileno con un alto índice de fundido (MI_2 de desde 5 hasta 1000 g/10 min) y un polímero de etileno y hexeno con bajo índice de fundido (MI_5 de desde 0,01 hasta 2 g/10 min), siendo la razón en peso de estos polímeros igual a (30 con respecto a 70):(70 con respecto a 30). Estos polímeros se preparan usando catalizadores de Ziegler-Natta tales como los descritos en los documentos US 3901863, 4929200 y 4617360 (Solvay). Se dice que son adecuados para preparar películas.

Con el fin de obtener una resina industrial basada en copolímeros y homopolímeros de etileno de alto peso molecular (HMW) que tiene propiedades mecánicas y de resistencia mejoradas, las propiedades estructurales y reológicas de la resina deben adaptarse apropiadamente, para lograr un equilibrio de buena procesabilidad (por ejemplo, estabilidad de burbujas, capacidad de extrusión) y buenas propiedades mecánicas. Propiedades mecánicas mejoradas de resinas de HMW están asociadas con una densidad de moléculas de unión potenciada en las cadenas de alto peso molecular, y también con un contenido/distribución de comonómeros apropiado. Las propiedades reológicas apropiadas para tales resinas de HMW pueden lograrse ajustando parámetros estructurales tales como peso molecular (M_w), distribución de peso molecular (MWD) y ramificación de cadena larga (LCB) para lograr la elasticidad del fundido y resistencia del fundido deseadas necesarias para una buena estabilidad de burbujas en procesos de soplado de película, y la viscosidad deseada para lograr una capacidad de extrusión mejorada. También pueden emplearse modificaciones tras el reactor mediante combinación apropiada con agentes de reticulación (por ejemplo oxígeno y peróxidos) para lograr las propiedades reológicas deseadas sin efectos perjudiciales sobre las poblaciones de moléculas de unión en las cadenas de alto peso molecular; esto permite la retención del equilibrio deseado de procesabilidad, capacidad de extrusión y propiedades mecánicas de la película. También puede emplearse la combinación de resinas no reticuladas o ligeramente reticuladas con resinas altamente reticuladas para mejorar el equilibrio deseado de procesabilidad y propiedades mecánicas.

Se ha encontrado ahora una gama de composiciones de polímero que pueden producir películas con propiedades de película y reología mejoradas.

En su aspecto más amplio, la presente invención proporciona una película formada por una composición de resina de polietileno que obedece a una relación reológica dinámica a 190°C entre el módulo de almacenamiento del fundido G' , medido en Pa y a una frecuencia dinámica en la que el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, y la viscosidad compleja dinámica η^*_{100} , medida en Pa·s a 100 rad/s, de manera que (a) $G'(G'' = 3000) > -0,86\eta^*_{100} + z$ en donde $z = 3800$, preferiblemente 3850 y más preferiblemente 3900, y al mismo tiempo (b) $G'(G'' = 3000) > 0,875\eta^*_{100} - y$ en donde $y = 650$, preferiblemente 550, más preferiblemente 450 y lo más preferiblemente 350, y que tiene una resistencia al impacto (DDT) de al menos 250 g, medida en una película de 15 μm de grosor (soplada en condiciones con BUR = 5:1 y altura de cuello = 8 x D) condicionada durante 48 horas a 20° - 25°C, según la norma ASTM D1709.

En una realización preferida la composición de resina de polietileno es una composición multimodal que comprende desde el 30 hasta el 70% en peso de un polímero de etileno (A) que tiene un índice de fundido MI_2 de 5 - 1000 g/10 min y una densidad de al menos 965 kg/m³, y desde el 30 hasta el 70% en peso de un polímero de etileno (B) que tiene un índice de fundido MI_5 de 0,001 - 2 g/10 min y una densidad de 910 a 945 kg/m³.

Se prefiere particularmente que el polímero de etileno (A) sea un homopolímero, y el polímero de etileno (B) sea un copolímero de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈.

Por polietileno "multimodal" quiere decirse polietileno que tiene al menos dos componentes de diferentes pesos moleculares y composiciones (es decir, contenido en comonómero). Preferiblemente la composición de resina es bimodal, es decir tiene tan sólo dos de tales componentes, aunque cada componente puede ser por sí mismo multimodal.

Preferiblemente la composición tiene un módulo de almacenamiento del fundido G' , medido en Pa y a una frecuencia dinámica en la que el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, de menos de 2650 Pa, más preferiblemente menos de 2550 Pa.

Aunque las películas de la invención están compuestas habitualmente en su totalidad por las composiciones definidas anteriormente, la invención incluye dentro de su alcance películas que comprenden una combinación de composiciones, de las cuales una es tal como se definió anteriormente. De manera preferible al menos el 50% en

peso de la película comprende una de las resinas definidas anteriormente.

El módulo de almacenamiento G' (a un módulo de pérdida G'' de 3000 Pa), también denominado $G'(G'' = 3000)$, que está vinculado con la distribución de peso molecular de la resina, afecta a la elasticidad del fundido y resistencia del fundido de una película fundida durante la extrusión de la película soplada; un alto G' corresponde a una alta resistencia del fundido. Esto es deseable para el soplado de películas, ya que una alta resistencia del fundido proporciona una estabilidad de burbujas mejorada. La magnitud de la viscosidad compleja dinámica a una frecuencia de oscilación aplicada, ω , de 100 rad/s, η^*_{100} , que está vinculada al peso molecular del polímero, es la viscosidad a velocidades de cizalladura del orden normalmente experimentado durante procesos de extrusión, y afecta al consumo de energía del motor de la prensa extrusora, la generación de presión del fundido en la boquilla; es deseable una η^*_{100} baja. Por tanto puede observarse que G' y η^*_{100} son importantes para el rendimiento de una resina en la producción de películas sopladas. En particular, un valor superior de G' a una η^*_{100} dada proporciona una estabilidad de burbuja mejorada durante el soplado de la película, y en consecuencia conduce a propiedades de película mejoradas. Por este motivo, las películas de la invención tienen propiedades mejoradas en comparación con composiciones similares de la técnica anterior. La medición de G' y G'' se describe más adelante en relación con los ejemplos.

Para los fines de la presente invención, el término "homopolímero", como en homopolímero de etileno (A) de la realización preferida de la invención, se entiende que indica un polímero de etileno compuesto esencialmente por unidades de monómero derivadas de etileno y sustancialmente carentes de unidades de monómero derivadas de otras olefinas. El término "copolímero de etileno y una alfa-olefina C_4-C_8 " se entiende que indica un copolímero que comprende unidades de monómero derivadas de etileno y unidades de monómero derivadas de una alfa-olefina C_4-C_8 y, opcionalmente, de al menos otra alfa-olefina. La alfa-olefina C_4-C_8 puede seleccionarse de monómeros insaturados olefinicamente que comprenden desde 4 hasta 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos y 1-octeno. Alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más particularmente 1-hexeno. La otra alfa olefina que también puede estar presente adicionalmente a la alfa-olefina C_4-C_8 se selecciona preferiblemente de monómeros insaturados olefinicamente que comprenden desde 3 hasta 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3- y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno.

El contenido en copolímero (B) de unidades de monómero derivadas de alfa-olefina C_4-C_8 , a continuación en el presente documento denominado contenido en comonómero, es generalmente de al menos el 0,2% en moles, en particular al menos 0,4% en moles. El contenido en comonómero de copolímero (B) es habitualmente como máximo del 1,8% en moles, preferiblemente como máximo el 1,5% en moles. Se prefiere particularmente un contenido en comonómero que es de entre el 0,5 y el 1,1% en moles. Cuando el comonómero es 1-hexeno, el contenido medido en % en moles es aproximadamente un tercio del medido en % en peso.

Para los fines de la presente invención, el contenido en alfa-olefina C_4-C_8 del copolímero (B) se mide mediante ^{13}C -RMN según el método descrito en J. C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), págs. 201-317 (1989), es decir que el contenido de unidades derivadas de alfa-olefina C_4-C_8 se calcula a partir de las mediciones de las integrales de las líneas características de esa alfa-olefina C_4-C_8 particular en comparación con la integral de la línea característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm). Se prefiere particularmente un copolímero (B) compuesto esencialmente por unidades de monómero derivadas de etileno y una única alfa-olefina C_4-C_8 .

Para los fines de la presente invención, el índice de flujo del fundido MI_2 , respectivamente MI_5 , se entiende que indica los índices de flujo del fundido medidos según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C bajo una carga de 2,16 kg, respectivamente 5 kg. Además, el índice de flujo del fundido HLMI se entiende que indica el índice de flujo del fundido medido según la norma ISO 1133 a una temperatura de 190°C bajo una carga de 21,6 kg.

En el aspecto preferido de la invención, el homopolímero (A) presenta un MI_2 de al menos 50 g/10 min, más preferiblemente al menos 90 g/10 min. El MI_2 del homopolímero (A) preferiblemente no supera 700 g/10 min.

El índice de flujo del fundido MI_5 del copolímero (B) es preferiblemente de al menos 0,001 g/10 min. Preferiblemente no supera 1,0 g/10 min. El copolímero (B) presenta ventajosamente un HLMI de al menos 0,05 g/10 min que, además, no supera 20 g/10 min.

En el aspecto más preferido de la invención, la película se forma a partir de una composición que puede obtenerse mediante un procedimiento en el que:

en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en una primera mezcla que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador basado en un metal de transición y un cocatalizador, de modo que se forma desde el 30 hasta el 70% en peso con respecto al peso total de la composición de un homopolímero de etileno (A);

dicha primera mezcla se extrae de dicho reactor y se somete a una reducción en la presión, de modo que se

desgasifica al menos una parte del hidrógeno formando una mezcla al menos parcialmente desgasificada, y dicha mezcla al menos parcialmente desgasificada, junto con etileno y una alfa-olefina C₄-C₈ y, opcionalmente, al menos otra alfa-olefina, se introducen en un reactor posterior y se lleva a cabo la polimerización de la suspensión en el mismo con el fin de formar desde el 30 hasta el 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero de etileno y de alfa-olefina C₄-C₈.

La invención también proporciona un procedimiento para obtener una composición de resina de polietileno tal como se define en cualquier reivindicación anterior, que comprende las etapas de polimerizar etileno y opcionalmente comonómero, y luego componer la composición de polietileno para conformarla para dar gránulos. El catalizador empleado en el proceso de polimerización puede ser cualquier catalizador adecuado para preparar las fracciones de baja y alta densidad. Preferiblemente, el mismo catalizador produce las fracciones de tanto alto como bajo peso molecular. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador de cromo, un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metalloceno. Preferiblemente el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta.

La composición de resina de polietileno multimodal preferida que comprende desde el 30 hasta el 70% en peso de un homopolímero de etileno (A) que tiene un índice de fundido MI₂ de 5 - 1000 g/10 min y una densidad de al menos 965 kg/m³, y desde el 30 hasta el 70% en peso de un copolímero de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈ (B) que tiene un índice de fundido MI₅ de 0,001 - 2 g/10 min y una densidad de 910-945 kg/m³, se obtiene preferiblemente mediante un procedimiento en el que:

en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en una primera mezcla que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador de polimerización y un cocatalizador, de modo que se forma desde el 30 hasta el 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, de homopolímero de etileno (A),

dicha mezcla se extrae de dicho reactor y se somete a una reducción en la presión, de modo que se desgasifica al menos una parte del hidrógeno formando una mezcla al menos parcialmente desgasificada, entonces

dicha mezcla al menos parcialmente desgasificada, junto con etileno y una alfa-olefina C₄-C₈ y, opcionalmente, al menos otra alfa-olefina, se introducen en un reactor posterior y se lleva a cabo la polimerización en suspensión en el mismo con el fin de formar desde el 30 hasta el 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero de etileno y de alfa-olefina C₄-C₈ (B).

Preferiblemente el catalizador de polimerización es un catalizador de alcoholato mixto que contiene desde el 5 hasta el 30% en peso de metal de transición, del 0,5 al 20% en peso de magnesio, del 20 al 60% en peso de cloro y del 0,1 al 10% en peso de aluminio, y que tiene un contenido en radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos del 35% en peso.

Preferiblemente el procedimiento de la invención comprende la etapa adicional de combinar la resina conformada para dar gránulos. También se prefiere que el procedimiento de la invención comprenda la etapa adicional de conformación de la resina creada mediante el procedimiento para dar una película.

"Contenido en radical orgánico residual" se define como 100 menos la cantidad en % en peso de metal de transición, magnesio, aluminio y cloro tal como se determina mediante fluorescencia de rayos X. Ésta es una medida conveniente de la razón de cloración eficaz en el catalizador: se encontró que ésta tiene una influencia significativa sobre la distribución de peso molecular del polímero preparado usando el catalizador, que se cree que afecta a las propiedades de películas preparadas a partir del polímero.

Polimerización en suspensión se entiende que indica la polimerización en un diluyente que está en estado líquido en las condiciones de polimerización (temperatura, presión) usadas, siendo estas condiciones de polimerización o el diluyente tales que al menos el 50% en peso (preferiblemente al menos el 70%) del polímero formado es insoluble en dicho diluyente.

El diluyente usado en el procedimiento de polimerización según la invención es habitualmente un diluyente que comprende hidrocarburos que es inerte con respecto al catalizador, el cocatalizador y el polímero formado, tal como, por ejemplo, un alcano lineal o ramificado o un cicloalcano que tiene desde 3 hasta 8 átomos de carbono, tal como hexano o isobutano. La cantidad de etileno introducida en el primer reactor de polimerización y en el reactor de polimerización posterior se ajusta generalmente para obtener una concentración de etileno en el diluyente de 5 a 50 g de etileno por kg de diluyente.

La cantidad de hidrógeno introducida en el primer reactor se ajusta generalmente para obtener, en el diluyente, una razón molar de hidrógeno con respecto a etileno de 0,05 a 1. En el primer reactor, esta razón molar es preferiblemente de al menos 0,1. Se prefiere particularmente una razón molar de hidrógeno/etileno que no supere 0,6.

La mezcla extraída del primer reactor, que comprende adicionalmente el homopolímero (A), se somete a una reducción en la presión para eliminar (desgasificar) al menos una parte del hidrógeno. La reducción en la presión se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de menos de o igual a la temperatura de polimerización en el primer reactor. La temperatura a la que se lleva a cabo la reducción en la presión es habitualmente mayor de 20°C; es preferiblemente de al menos 40°C. La presión a la que se lleva a cabo la reducción en la presión es menor que la presión en el primer reactor. La presión de reducción de la presión es preferiblemente menor de 1,5 MPa. La presión de reducción de la presión es habitualmente de al menos 0,1 MPa. La cantidad de hidrógeno todavía presente en la mezcla al menos parcialmente desgasificada es generalmente menor del 1% en peso de la cantidad de hidrógeno inicialmente presente en la mezcla extraída del primer reactor de polimerización; esta cantidad es preferiblemente menor del 0,5%. La cantidad de hidrógeno presente en la mezcla parcialmente desgasificada introducida en el reactor de polimerización posterior es en consecuencia baja, o incluso cero. El reactor posterior también se alimenta preferiblemente con hidrógeno. La cantidad de hidrógeno introducida en el reactor posterior se ajusta generalmente para obtener, en el diluyente, una razón molar de hidrógeno con respecto a etileno de 0,001 a 0,1. Esta razón molar es preferiblemente de al menos 0,004 en este reactor posterior. Preferiblemente no supera 0,05. En el procedimiento según la invención, la razón de la concentración de hidrógeno en el diluyente en el primer reactor con respecto a la concentración en el reactor de polimerización posterior es habitualmente de al menos 20, preferiblemente al menos 30. Se prefiere particularmente una razón de concentraciones de al menos 40. Esta razón habitualmente no supera 300, preferiblemente no supera 200.

La cantidad de alfa-olefina C₄-C₈ introducida en el reactor de polimerización posterior es tal que, en este reactor, la razón molar de alfa-olefina C₄-C₈/etileno en el diluyente es de al menos 0,05, preferiblemente al menos 0,1, pero preferiblemente no supera 3, y más preferiblemente no es superior a 2,8. En el procedimiento preferido según la invención, el primer reactor no se alimenta con alfa-olefina C₄-C₈, de manera que el primer reactor carece esencialmente de alfa-olefina C₄-C₈. En este caso, el diluyente introducido en el primer reactor, que puede ser diluyente recirculado, debe estar altamente empobrecido en alfa-olefina C₄-C₈. El diluyente introducido en el primer reactor contiene preferiblemente menos de 1000 ppm de alfa-olefina C₄-C₈, y lo más preferiblemente está esencialmente libre de alfa-olefina C₄-C₈.

El catalizador preferido usado para preparar las composiciones de la invención comprende al menos un metal de transición. Metal de transición se entiende que indica un metal de los grupos 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75ª edición, 1994-95). El metal de transición es preferiblemente titanio y/o zirconio. Se prefiere particularmente titanio. En el procedimiento según la invención, se hace uso preferiblemente de un catalizador que comprende, además del metal de transición, magnesio.

Estos catalizadores se obtienen preferiblemente mediante coprecipitación de al menos un compuesto de metal de transición y de un compuesto de magnesio por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado. Tales catalizadores se conocen; se han dado a conocer particularmente en las patentes estadounidenses n.ºs 3.901.863, 4.929.200 y 4.617.360 (Solvay). En el procedimiento según la invención, el catalizador se introduce preferiblemente sólo en el primer reactor de polimerización, es decir que no se introduce catalizador nuevo en el reactor de polimerización posterior. La cantidad de catalizador introducida en el primer reactor se ajusta generalmente para obtener una cantidad de al menos 0,5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador habitualmente no supera 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.

Estos catalizadores contienen normalmente del 5 al 30% en peso de metal de transición, del 0,5 al 20% en peso de magnesio, del 20 al 60% en peso de cloro y del 0,1 al 10% en peso de aluminio, y tienen un contenido en radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos del 35% en peso. Estos catalizadores también se obtienen mediante coprecipitación de al menos un compuesto de metal de transición y un compuesto de magnesio por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado, pero con una razón de metal de transición con respecto a magnesio de no más de aproximadamente 1:1. Se describen en más detalle en el documento de los presentes inventores EP 703247B. Los catalizadores más preferidos tienen la siguiente composición:

Metal de transición de desde el 8 hasta el 16% en peso

contenido en magnesio de desde el 5 hasta el 15% en peso

contenido en cloro de desde el 40 hasta el 60% en peso

contenido en aluminio menor del 5% en peso

contenido orgánico residual menor del 35% en pes

contenido en benzoato de alquilo total menor del 20% en peso.

El cocatalizador empleado es preferiblemente un compuesto de organoaluminio. Se prefieren compuestos de

organoaluminio no halogenados de fórmula AlR_3 en la que R representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Se prefieren particularmente trietilaluminio y triisobutilaluminio. El cocatalizador se introduce en el primer reactor de polimerización. También es posible introducir cocatalizador nuevo en el reactor posterior. La cantidad de cocatalizador introducida en el primer reactor es generalmente de al menos $0,1 \times 10^{-3}$ moles por litro de diluyente. Habitualmente no supera 5×10^{-3} moles por litro de diluyente. Si es apropiado, la cantidad de cocatalizador nuevo introducido en el reactor posterior habitualmente no supera 5×10^{-3} moles por litro de diluyente.

En el procedimiento preferido de la invención, la temperatura de polimerización es generalmente de desde 20 hasta 130°C. Es preferiblemente de al menos 60°C. Preferiblemente no supera 115°C. La presión total a la que se lleva a cabo el procedimiento según la invención es generalmente de desde 0,1 MPa hasta 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, la presión total es preferiblemente de al menos 2,5 MPa. Preferiblemente no supera 5 MPa. En el reactor de polimerización posterior, la presión total es preferiblemente de al menos 1,3 MPa. Preferiblemente no supera 4,3 MPa.

La duración de la polimerización en el primer reactor y en el reactor posterior es generalmente de al menos 20 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos. La duración de la polimerización habitualmente no supera 5 horas, preferiblemente no supera 3 horas.

Con el fin de llevar a cabo el procedimiento preferido de la invención, es posible hacer uso de una planta que comprende más de dos reactores de polimerización conectados en serie. Es preferible limitar el sistema a dos reactores de polimerización conectados en serie, separados por un dispositivo que hace posible llevar a cabo la reducción en la presión. En el procedimiento preferido, se recoge una suspensión que comprende una composición que comprende desde el 30 hasta el 70% en peso del homopolímero (A) y desde el 30 hasta el 70% en peso del copolímero (B) en la salida del reactor de polimerización posterior. La composición que comprende polímeros de etileno puede separarse de la suspensión por cualquier medio conocido. La suspensión se somete habitualmente a una reducción en la presión (reducción final en la presión), para eliminar el diluyente, el etileno, la alfa-olefina C_4-C_8 y, opcionalmente, el hidrógeno de la composición. Según una forma alternativa del procedimiento y más particularmente cuando el diluyente es isobutano, los gases que salen de la primera reducción en la presión (reducción intermedia en la presión entre los dos reactores de polimerización) y de la reducción final en la presión se mezclan, se comprimen y se transportan a una unidad de destilación. Esta unidad de destilación se compone ventajosamente de una o de dos columnas de destilación en serie. Se extraen etileno e hidrógeno en la parte superior de la columna, se extrae una mezcla de isobutano y alfa-olefina C_4-C_8 en la parte inferior de la columna y se extrae isobutano carente de la alfa-olefina C_4-C_8 de una placa intermedia. La mezcla de isobutano-alfa-olefina se recircula entonces en el reactor de polimerización posterior, mientras que el isobutano carente de alfa-olefina C_4-C_8 se recircula en el primer reactor.

Normalmente las composiciones de la invención se componen para dar gránulos antes de su uso en la fabricación de artículos tales como películas. Los expertos en la técnica conocen bien condiciones de composición. Las condiciones pueden seleccionarse para controlar la cantidad de reticulación que tiene lugar en la composición; se ha encontrado que la reticulación aumenta el valor del módulo de almacenamiento G' , que tiene el efecto de aumentar el valor de z y disminuir el valor de y en las relaciones $G'(G'' = 3000) > -0,86 \eta^{*100} + z$ y $G'(G'' = 3000) \geq 0,875 \eta^{*100} - y$, que definen el alcance de la invención. Por tanto puede usarse reticulación con el fin de garantizar que las composiciones preparadas estén dentro del alcance de la presente invención, y por consiguiente se prefiere que las composiciones se sometan a reticulación durante la composición.

Como regla general, la granulación de las resinas de película bimodal dadas a conocer en el presente documento requiere la optimización de las condiciones de extrusión. El equilibrio correcto entre propiedades de película bimodal tales como aspecto de la película, es decir calidad libre de geles, resistencia al impacto y resistencia al desgarro, se obtiene mediante el ajuste de la energía específica, el tiempo de residencia en la prensa extrusora y la tasa de reticulación aplicada al polímero de etileno. Tales técnicas se conocen bien en la técnica. La herramienta de composición puede ser del tipo de prensa extrusora de doble husillo opcionalmente equipada con una bomba de fundido para presurizar el producto fundido y garantizar el flujo a través del filtro y de la placa de boquillas; también puede ser de un tipo de mezcladora continua equipada con una bomba de engranajes. La energía específica aplicada al polímero es generalmente superior a 180 kWh/t, preferiblemente superior a 200 kWh/t y lo más preferiblemente superior a 220 kWh/t. La energía específica generalmente no es superior a 270 kWh/t, preferiblemente no es superior a 250 kWh/t y lo más preferiblemente no es superior a 230 kWh/t. La longitud de la prensa extrusora o la mezcladora, el número de etapas de mezclado y la apertura de compuerta entre etapas se ajustan de tal modo que el tiempo de residencia de la película bimodal fundida sea generalmente mayor de 10 segundos, preferiblemente mayor de 20 segundos y lo más preferiblemente mayor de 30 segundos.

La reticulación del polímero de etileno se logra normalmente usando o bien oxígeno o bien peróxido, tal como se conoce bien en la técnica. La reticulación con oxígeno se controla o bien mediante inyección de oxígeno en la sección de alimentación de polvo, por ejemplo en la entrada de alimentación de la prensa extrusora o la mezcladora o bien mediante un ajuste de cobertura de nitrógeno en la misma entrada de alimentación. En ambos casos, la concentración de oxígeno se controla normalmente a menos del 15% en peso, preferiblemente menos del 11% en

peso. La reticulación con peróxido se controla mediante la adición de peróxido en forma líquida o de polvo en la premezcla de aditivos alimentados en la prensa extrusora, simultáneamente con polvo de polietileno. El tipo de peróxido se selecciona según su curva de semivida frente a temperatura. Se desea que el peróxido comience a reaccionar en la segunda o la tercera etapa de mezclado, tiempo en el que ya está íntimamente dispersado en el polímero de etileno. De manera deseable, la acción del peróxido debe detenerse a la salida de la prensa extrusora o la mezcladora, de modo que su acción de reticulación no se prolongue más que el tiempo de residencia de la extrusión del polímero. Ambos medios de reticulación, mediante oxígeno y mediante peróxido, permiten el logro del objetivo de módulo de almacenamiento del fundido G' ; cuando mayor es la energía específica y mayor es el tiempo de residencia, más eficiente será la reticulación con oxígeno o peróxido. Por otro lado, el deterioro de las propiedades mecánicas de la película bimodal puede producirse a altos valores de G' , equivalentes a un grado sustancial de reticulación; en consecuencia la energía específica, el tiempo de residencia, el tipo y la concentración de peróxido y la concentración de oxígeno tienen que optimizarse y controlarse estrechamente para garantizar el rendimiento óptimo de la película bimodal.

Aunque las relaciones entre $G'(G'' = 3000)$ y viscosidad compleja dinámica η^*_{100} definidas mediante la presente invención pueden lograrse sin reticulación, normalmente las condiciones de composición se seleccionan para introducir un grado de reticulación de manera que tras la composición el valor de z es mayor que antes de la composición, y el valor de y es menor que antes de la composición. Preferiblemente, la etapa de composición aumenta el valor de z en al menos 100, preferiblemente en 400 - 1200, y disminuye el valor de y en al menos 100, preferiblemente 400 - 1200. Las condiciones de composición que logran un aumento de este tipo en el módulo de almacenamiento G' son las que se usan convencionalmente para lograr la reticulación, y las conocen bien los expertos en la técnica. El nivel de agentes de reticulación incluyendo oxígeno y peróxidos, y la presencia de aditivos tales como fosfitos, pueden ajustarse todos para controlar el grado de reticulación y por tanto el aumento en G' .

Sin embargo, aunque un aumento de G' es deseable con el fin de mejorar la elasticidad del fundido y la resistencia del fundido y la orientación equilibrada de la resina, tal como se mencionó anteriormente aumentar G' demasiado durante la composición puede afectar adversamente a propiedades mecánicas tales como rendimiento de impacto. Por tanto, se prefiere maximizar el G' de la resina antes de la composición.

Alternativamente, las composiciones que forman las películas de la invención pueden comprender combinaciones de resinas con un alto grado de reticulación y resinas con poca o ninguna reticulación. En un aspecto todavía adicional de la invención, las películas de la invención pueden comprender una combinación del 20-80% en peso de una primera composición tal como se define en cualquier reivindicación anterior, y el 80-20% en peso de una segunda composición tal como se define en la reivindicación 1 pero en la que $z < 3800$ e $y > 650$. En una combinación de este tipo, la composición con el valor de z mayor y el valor de y menor se reticula normalmente mientras que la otra composición no se reticula.

La cantidad de homopolímero (A) en la composición de la invención es preferiblemente de al menos el 35%, más particularmente al menos 40%, en peso con respecto al peso total de la composición. La cantidad de homopolímero (A) preferiblemente no supera el 60% en peso. Se han obtenido buenos resultados con una cantidad de homopolímero (A) que no supera el 55% en peso con respecto al peso total de la composición.

La cantidad de copolímero (B) es preferiblemente de al menos el 45%, más particularmente al menos 50%, en peso con respecto al peso total de la composición. La cantidad de copolímero (B) preferiblemente no supera el 65% en peso. Se han obtenido buenos resultados con una cantidad de copolímero (B) que no supera el 60% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención comprende generalmente al menos el 95%, preferiblemente al menos el 99%, en peso de la combinación del homopolímero (A) y del copolímero (B). Se prefiere muy particularmente una composición compuesta únicamente del homopolímero (A) y del copolímero (B).

La composición según la invención presenta generalmente un índice de flujo del fundido MI_5 de al menos 0,07 g/10 min, preferiblemente de al menos 0,1 g/10 min. El MI_5 de la composición habitualmente no supera 10 g/10 min, preferiblemente no supera 7 g/10 min. Se prefieren particularmente composiciones para las que el MI_5 no supera 1 g/10 min. La composición según la invención presenta ventajosamente un HLMI de al menos 2 g/10 min que, además, no supera 100 g/10 min, y preferiblemente no más de 25 g/10 min.

Las composiciones según la invención presentan generalmente una densidad estándar SD, mediante según la norma ISO 1183-1 (en una muestra preparada según la norma ISO 293) de al menos 930 kg/m³. Las composiciones presentan preferiblemente una SD de más de 935 kg/m³. Composiciones que han proporcionado buenos resultados son aquellas para las que la SD es al menos igual a 940 kg/m³. La SD generalmente no supera 965 kg/m³; preferiblemente no supera 960 kg/m³. Se prefieren particularmente composiciones para las que la SD es menor de 955 kg/m³. La SD del homopolímero (A) presente en las composiciones según la invención es generalmente de al menos 960 kg/m³, preferiblemente al menos 965 kg/m³. Se prefiere muy particularmente un homopolímero (A) que

tiene una SD de al menos 968 kg/m³. La SD del copolímero (B) es generalmente de desde 910 hasta 945 kg/m³. La SD del copolímero (B) es preferiblemente de al menos 915 kg/m³. La SD del copolímero (B) preferiblemente no supera 940 kg/m³, y más particularmente no supera 938 kg/m³.

5 Así como en la fabricación de películas, las composiciones de la invención pueden usarse, entre otros, en procesos de extrusión tales como recubrimiento por extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección o termoconformado. Pueden usarse para la fabricación de artículos tales como láminas, recipientes y bolsas.

10 Las composiciones preparadas según la invención pueden mezclarse con los aditivos de procesamiento habituales para poliolefinas, tales como estabilizadores (agentes antioxidantes y/o agentes anti-UV), agentes antiestáticos y auxiliares de procesamiento, así como pigmentos. En consecuencia, la invención también se refiere a una mezcla que comprende una composición según la invención y al menos uno de los aditivos descritos anteriormente. Se prefieren particularmente las mezclas que comprenden al menos el 95%, preferiblemente al menos el 97%, en peso de una composición según la invención y al menos uno de los aditivos descritos anteriormente.

Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención, junto con la figura 1 de los dibujos, que muestra la relación de los ejemplos con las ecuaciones que se refieren a $G'(G'' = 3000)$ y η^*_{100} tal como se especifica en la invención.

15 Ejemplos

Los significados de los símbolos usados en estos ejemplos y las unidades que expresan las propiedades mencionadas y los métodos para medir estas propiedades se explican a continuación.

20 Resistencia al desgarro Elmendorf = resistencia a desgarrarse medida según la norma ASTM D 1922-67; MD indica la medición en la dirección longitudinal (de la máquina) de la película, TD indica la medición en la dirección transversal de la película.

DDT = Prueba de caída de dardo, resistencia al impacto o resistencia a la perforación medida según la norma ASTM D1709. Los valores se han expresado en g por cada grosor de la película en μm sometido a prueba (es decir, o bien películas de 15 μm de grosor en la tabla 4 o bien películas de 25 μm de grosor en la tabla 5).

Análisis reológico dinámico

25 Se llevaron a cabo mediciones reológicas en un reómetro oscilatorio (por ejemplo, Rheometrics RDS-2, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico, bajo una atmósfera inerte (nitrógeno). Para todos los experimentos, el reómetro era estable térmicamente a 190°C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra de resina apropiadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes), moldeada por compresión sobre las placas paralelas. Entonces se cerraron las placas con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para garantizar un buen contacto. Tras aproximadamente 5 minutos a 190°C, se comprimieron ligeramente las placas y se recortó el polímero sobrante en la circunferencia de las placas. Se permitieron 10 minutos adicionales para lograr la estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuyera de nuevo hasta cero.

30 Se llevaron a cabo dos experimentos de barrido de tensión (SS) a 190°C bajo nitrógeno para determinar la tensión viscoelástica lineal que generaría una señal de par de torsión que es mayor del 10% de la escala inferior del transductor, con respecto al intervalo de frecuencia completo (por ejemplo de 0,01 a 100 rad/s). Se llevó a cabo el primer experimento de SS con una baja frecuencia aplicada de 0,1 rad/s para determinar la sensibilidad del par de torsión a baja frecuencia. Se llevó a cabo el segundo experimento de SS con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s para garantizar que la tensión aplicada seleccionada esté dentro de la región viscoelástica del polímero de modo que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales en el polímero durante las pruebas. Además, se llevó a cabo un experimento de barrido temporal (TS) con una baja frecuencia aplicada de 0,1 rad/s a la tensión seleccionada (tal como se determina mediante los experimentos de SS) para comprobar la estabilidad de la muestra durante las pruebas.

Medición del módulo elástico del fundido $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ y la viscosidad de cizalladura dinámica compleja, $\eta^*(100)$, a 190°C

45 Entonces se llevó a cabo el experimento de barrido de frecuencias (FS) a 190°C usando el nivel de tensión anterior seleccionado apropiadamente entre un intervalo de frecuencias dinámicas de 10^{-2} a 100 rad/s, bajo nitrógeno. Entonces se analizaron los datos reológicos dinámicos así medidos usando el software de reómetro (es decir, software Rheometrics RHIOS V4.4 o Orchestrator) para determinar el módulo elástico del fundido $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ a un valor de módulo viscoso del fundido (G'') de referencia de $G''=3000 \text{ Pa}$. Si fuera necesario, se obtuvieron los valores mediante interpolación entre los puntos de datos disponibles usando el software Rheometrics.

La viscosidad de cizalladura dinámica compleja, $\eta^*(100)$ en unidades de Pa·s, a una frecuencia dinámica de 100 rad/s, se determinó directamente a partir de los datos de η^* del experimento de barrido de frecuencias (FS) medidos a 190°C.

El término “módulo de almacenamiento”, $G'(\omega)$, también conocido como “módulo elástico”, que es una función de la frecuencia de oscilación aplicada, ω , se define como el esfuerzo en fase con la tensión en una deformación sinusoidal dividido entre la tensión; mientras que el término “módulo viscoso”, $G''(\omega)$, también conocido como “módulo de pérdida”, que también es una función de la frecuencia de oscilación aplicada, ω , se define como el esfuerzo 90 grados fuera de fase con la tensión dividido entre la tensión. Ambos estímulos, y los otros parámetros viscoelásticos lineales, reológicos dinámicos, se conocen bien dentro del conocimiento en la técnica, por ejemplo, tal como analiza G. Marin en “Oscillatory Rheometry”, capítulo 10 del libro Rheological Measurement, editado por A.A. Collyer y D.W. Clegg, Elsevier, 1988.

A) CATALIZADOR

Catalizador (I)

Se hizo reaccionar dietóxido de magnesio con tetrabutóxido de titanio durante 7 horas a 140 ± 5 °C en una cantidad tal que la razón molar de titanio con respecto a magnesio era igual a 1. Posteriormente se puso en contacto el producto de reacción así obtenido (alcoholato mixto) con benzoato de etilo (EB) a temperatura ambiental durante al menos 6 horas. Entonces se hizo reaccionar la mezcla de alcoholato mixto y benzoato de etilo con dicloruro de isobutilaluminio (IBADIC), en dos etapas. Se realizó la primera etapa a 45°C, la segunda etapa a 45°C. La cantidad de IBADIC introducida al final de la primera etapa correspondía a una razón de IBADIC/Mg de 4,5 moles/moles. Se efectuó una eliminación parcial de los subproductos de cloración mediante decantación del sólido y eliminación del líquido sobrenadante. La cantidad de IBADIC introducida al final de la segunda etapa de cloración correspondía a una razón de IBADIC/Mg de 2,5 moles/moles. Tras la segunda etapa de cloración, se envejeció la suspensión a 60°C durante 45 minutos, y posteriormente se enfrió a temperatura ambiental (menos de 35°C). Entonces se eliminaron los subproductos de reacción de la suspensión lavando el sólido con hexano de calidad para polimerización. El catalizador así obtenido, recogido de la suspensión, comprendía (% en peso): Ti: 13; Cl: 51; Al: 2; Mg: 7. La concentración de benzoatos totales en el catalizador era de aproximadamente el 10% en peso.

Catalizador (II)

Se hizo reaccionar dietóxido de magnesio con tetrabutóxido de titanio durante 4 horas a 140°C en una cantidad tal que la razón molar de titanio con respecto a magnesio era igual a 1. Posteriormente se cloró el producto de reacción así obtenido y se precipitó poniendo en contacto este último con una disolución de dicloruro de etilaluminio (EADC) durante 90 minutos a 45°C. La razón de EADC/Mg era de 6,5 moles/moles. Posteriormente se envejeció la suspensión obtenida a 60°C durante 45 minutos, y luego se enfrió a temperatura ambiental (<35°C). Se eliminaron los subproductos de la reacción de cloración de la suspensión lavando el sólido con hexano de calidad para polimerización a temperatura ambiental. El catalizador así obtenido, recogido de la suspensión, comprendía (% en peso): Ti: 17; Cl: 41; Al: 2; Mg: 5.

B) COMPOSICIÓN

Se llevó a cabo la fabricación de una composición que comprendía polímeros de etileno en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle conectados en serie y separados por un dispositivo que hace posible llevar a cabo de manera continua la reducción en la presión.

Se introdujeron de manera continua isobutano, etileno, hidrógeno, trietilaluminio y uno de los catalizadores (I) o (II) anteriores en el primer reactor de bucle y se llevó a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla con el fin de formar el homopolímero (A). Esta mezcla, que comprendía adicionalmente el homopolímero (A), se extrajo de manera continua de dicho reactor y se sometió a una reducción en la presión (~50°C, 0,6 MPa), para eliminar al menos una parte del hidrógeno. La mezcla resultante, al menos parcialmente desgasificada de hidrógeno, se introdujo entonces de manera continua en un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo que el etileno, hexeno, isobutano e hidrógeno, y se llevó a cabo la polimerización del etileno y del hexeno en el mismo con el fin de formar el copolímero de etileno/1-hexeno (B). Se extrajo de manera continua la suspensión que comprendía la composición que comprende polímeros de etileno del segundo reactor y se sometió esta suspensión a reducción final en la presión, para evaporar el isobutano y los reactantes presentes (etileno, hexeno e hidrógeno) y para recuperar la composición en forma de un polvo, que se sometió a secado con el fin de completar la desgasificación del isobutano.

Las otras condiciones de polimerización se especifican en la tabla 1.

Las propiedades de las composiciones se presentan en la tabla 2. Las composiciones A, B y 2-7 se prepararon para

dar una forma de gránulo usando una línea de extrusión a escala de planta piloto que podía preparar una combinación homogénea de los polímeros de etileno (A) y (B). La prensa extrusora usada fue un rotor doble Kobe LCM50G, prensa extrusora contrarrotatoria equipada con un motor de 37 kW, una bomba de engranajes KN-001 y granuladora bajo agua. Se alimentaron los concentrados de aditivo y polvo con dos alimentadores de doble tornillo con pérdida de peso separados. Se hizo funcionar la prensa extrusora a una salida de entre 50 y 80 kg/h, velocidad del tornillo de 800 rpm, presión de succión de la bomba de engranajes de 0,8 bar, energía específica de 180-230 kWh/t y temperatura del fundido de 240-270°C. Durante este procedimiento, se añadieron estabilizadores y se introdujo un flujo de gas nitrógeno o una mezcla de oxígeno diluido en nitrógeno en los alimentadores y tolva de entrada de la prensa extrusora para controlar la cantidad de aire transportada con la composición al interior de la propia prensa extrusora. El nivel de oxígeno medido en la tolva de la prensa extrusora se mantuvo al 9-11% en peso, provocando así que tuviese lugar la reticulación.

La composición del ejemplo C en forma de polvo se preparó en forma de gránulo usando una prensa extrusora Kobe LCM100H con una bomba de engranajes en las siguientes condiciones; producción de 500 kg/h, velocidad del tornillo de 470 rpm, compuerta cerrada a 1,25 mm, presión de succión de la bomba de engranajes de 0,8 bar, energía específica de 220-225 kWh/t, temperatura del fundido de 255-260°C. Durante este procedimiento, se añadieron estabilizadores y se introdujo un flujo de gas nitrógeno en diversos puntos de la prensa extrusora (principalmente en la tolva de alimentación) con el fin de minimizar la cantidad de aire transportada con la composición al interior de la propia prensa extrusora. El nivel de oxígeno medido en la tolva de la prensa extrusora se mantuvo por debajo del 0,1% en peso, garantizando de ese modo que no tenía lugar esencialmente la reticulación. Las propiedades del ejemplo C no reticulado se muestran en la tabla 5.

También se preparó una muestra adicional de la composición del ejemplo C para dar una forma de polvo en forma de gránulo usando una prensa extrusora Kobe LCM100H en las siguientes condiciones; producción de 500 kg/h, velocidad del tornillo de 470 rpm, compuerta cerrada a 1,25 mm, presión de succión de la bomba de engranajes de 0,8 bar, energía específica de 220-225 kWh/t, temperatura del fundido de 255-260°C. Durante este procedimiento, se añadieron estabilizadores y se introdujo un flujo de gas nitrógeno en diversos puntos de la prensa extrusora (principalmente en la tolva de alimentación) de una manera tal como para controlar la cantidad de aire transportado con la composición al interior de la propia prensa extrusora. El nivel de oxígeno medido en la tolva de la prensa extrusora se mantuvo al 9-11% en peso, provocando así que tuviese lugar la reticulación. Las propiedades del ejemplo C1 reticulado se muestran en la tabla 5.

Se preparó un ejemplo C2 nuevo (también mostrado en la tabla 5) preparando una combinación física del 50% en peso del ejemplo C no reticulado y el 50% en peso del ejemplo C1 reticulado usando un dispositivo de mezclado de tambor.

Se realizaron análisis de reología dinámica en todas estas composiciones en forma de gránulo para determinar su módulo elástico del fundido $G'(G''=3000 \text{ Pa})$ y su viscosidad de cizalladura dinámica compleja, $\eta^*(100)$, a 190°C. Estos resultados se muestran en las tablas 3, 4 y 5. A partir de estos datos, puede observarse que los ejemplos comparativos A, B, C y C2 se encuentran fuera del alcance de la invención tal como se define mediante las dos ecuaciones $G'(G'' = 3000) > -0,86\eta^*_{100} + 3800$ y $G'(G'' = 3000) > 0,875\eta^*_{100} - 650$. Los ejemplos 2-7 están dentro del alcance de la invención, como el ejemplo C1 (una versión reticulada del ejemplo C). Esto se muestra en la figura 1.

C) PELÍCULA

Se soplaron las composiciones de los ejemplos anteriores para dar películas cuando era posible.

Extrusión/soplado de películas

Se soplaron películas en una línea Kiefel Rotex 40SA de la siguiente descripción:

Prensa extrusora:

- Fabricante: KIEFEL Extrusion GmbH, Alemania

- Tipo: Rotex 40SA

- Potencia: 25 kW

Tornillo:

- Fabricante: KIEFEL Extrusion GmbH, Alemania

- Tipo: 24D Standard
- Diámetro (D): 40 mm
- Longitud (L) con respecto a diámetro (D): 24/1
- Velocidad:

- 5
- Máxima = 275 min^{-1}
 - Convencional = 100 min^{-1}
 - Salida a velocidad convencional = 30 kg h^{-1} .

Boquilla:

- Fabricante: KIEFEL Extrusion GmbH, Alemania
- 10
- Diámetro: 100 mm
 - Hueco: 1,2 mm

Las condiciones de extrusión fueron las siguientes:

Perfil de temperaturas de la prensa extrusora ($^{\circ}\text{C}$):

- Zona 1 del tornillo: 190°
- 15
- Zona 2: 190°
 - Zona 3 de la boquilla: 190°
 - Zona 4: 200°
 - Zona 5: 210°
 - Paquete de tamices: tipo HD.

- 20
- Salida:
- Velocidad del tornillo: 90 - 100 rpm
 - Salida: 30 kg h^{-1}

Se prepararon cinco tipos de películas, i - v, usando las condiciones anteriores (mismo perfil de temperaturas de la prensa extrusora, salida y grosor de película) teniendo cada una diferente razón de soplado (BUR) y altura de cuello:

Película	i	ii	iii	iv	v
Grosor (mm)	15	15	15	15	25
Razón de soplado (BUR)	5:1	5:1	3:1	3:1	4:1
Altura de cuello	8 X D	5 X D	8 X D	5 X D	6 X D
D = diámetro de la boquilla(mm)					

- 25
- Se registraron el número de amperios requeridos para la prensa extrusora, su presión y temperaturas, junto con el bobinado (velocidad de despegue) para cada extrusión de película, si se desea.

Determinación de estabilidad de burbujas

- 30
- Se clasificó la estabilidad de las burbujas durante cada procedimiento de extrusión de película, en una escala de 1 (la peor) a 5 (la mejor), para inestabilidad helicoidal, oscilación del diámetro de burbuja e inestabilidad vertical de burbuja. La inestabilidad helicoidal implica disminuciones en el diámetro en un patrón helicoidal alrededor de la

burbuja (la burbuja está "serpenteando" de lado a lado) mientras que la oscilación del diámetro de burbuja (o BUR) implica diámetros más grandes y más pequeños alternos. La inestabilidad vertical de burbuja implica la variación cíclica de las alturas de cuello ("rebotes").

Clasificación de estabilidad de burbujas

5 5 - Buena estabilidad de burbujas.

4 - La burbuja se mueve ligeramente de lado a lado (vibración), pero no afecta al grosor de la película

3 - La burbuja se mueve de lado a lado (vibración) con algunos efectos sobre el grosor de la película

2 - La burbuja está "serpenteando" de lado a lado (inestabilidad helicoidal) con un efecto significativo sobre el grosor de la película

10 1 - BUR y altura de cuello ("rebote") varían cíclicamente (diámetro de burbuja e inestabilidades verticales).

Se condicionaron muestras de las películas preparadas a partir de los ejemplos anteriores durante 48 horas a 20 - 25°C y se midieron su ensayo de impacto por caída de dardo (DDT), según la norma ASTM D 1709, y la resistencia al desgarro Elmendorf, según la norma ASTM D1922,.

15 Las propiedades de película para los ejemplos, excepto los ejemplos C, C1 y C2, se muestran en la tabla 4, junto con las propiedades de dos películas comerciales (ejemplos comparativos 1 y 2). Los ejemplos comparativos 1 y 2 son resinas que actualmente están disponibles comercialmente.

Las propiedades de las películas preparadas a partir de los ejemplos C, C1 y C2 se muestran en la tabla 5. Debe indicarse que la prueba de DDT en la tabla 5 es sobre muestras de 25 µm de grosor (película de tipo v) en vez de 15 µm de grosor (como en la tabla 4 para película de los tipos i - iv), y se mide también en g.

20 TABLA 1 - Condiciones de polimerización

Los ejemplos A-C son comparativos								
EJEMPLO	A	B	C	2	4	5	6	7
Catalizador	I	II	I	I	II	II	II	II
Reactor I								
C2 (g/kg)	16,1	23,2	18,4	16,1	20,1	23,2	20,1	15,0
H2/C2 (moles/moles)	0,470	0,43	0,452	0,470	0,42	0,43	0,42	0,35
T(°C)	90	85	90	90	85	85	85	90
Tiempo de residencia (h)	1,61	1,6	1,58	1,61	1,63	1,6	1,63	1,61
Reactor II								
C2 (g/kg)	12,3	31,1	16,6	12,3	23,1	31,1	23,1	38,9
C6/C2 (moles/moles)	1,28	1,13	0,974	1,28	1,22	1,13	1,22	1,99
H2/C2 (moles/moles)	0,0054	0,0068	0,0049	0,0054	0,006	0,0068	0,006	0,0031
T(°C)	80	75	85	80	75	75	75	80
Tiempo de residencia (h)	1,38	1,39	1,34	1,38	1,42	1,39	1,42	1,41

TABLA 2 - Propiedades de polímero

EJEMPLO	A (comp.)	B (comp.)	C (comp.)	2	4	5	6	7
Catalizador	I	II	I	I	II	II	II	II
Componente A								
% en peso de A	45	46	45	45	46	45	46	45
MI ₂ (A)	190	250 Al:Mg	167	190	240	190	240	184
Densidad A (kg/m ³)	971	972	971	971	972,6	971	972,6	971
Componente B								
MI ₅ (g/10 min)	0,01	0,04	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02
Densidad B	925	931		925	930	925	930	927
Resina final								
Contenido en C6 (% en peso)	1,1	0,5		1,1	0,6	1,1	0,6	1,1
MI ₅ (g/10 min)	0,17	0,38	0,18	0,17	0,26	0,17	0,26	0,15
HLMI (g/10 min)	6,0	8,8	4,7	6,0	6,7	6,0	6,7	3,8
Densidad (kg/m ³)	949	953,6	949	949	952,8	949	952,8	951

TABLA 3 - Condiciones de composición y propiedades de los gránulos compuestos

Ejemplo	Unidades	A comp.	B comp.	2	4	5	6	7
Condiciones de composición								
Protección con nitrógeno		sí	sí					
Cantidad de oxígeno	%			10	10	10		10
*DHBP 7.5 IC5	ppm						850	
Salida	kg/h	75	50	75	50	50	50	75
Velocidad del tornillo	rpm	800	800	800	800	800	800	800
Presión de succión de la bomba de engranajes	bar	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Temperatura del fundido	°C	261	255	262	255	254	257	266
Energía específica	kWh/t	0,186	0,189	0,186	0,193	0,190	0,197	0,198
MI ₅	g/10 min	0,17	0,38	0,16	0,26	0,30	0,18	0,15
η* ₁₀₀	Pa s	2730	2310	2750	2340	2300	2555	2970
G'(G''=3000 Pa)	Pa	1580	1160	2125	1810	1900	2420	2335
* DHBP 7.5 IC 5 = 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, una designación comercial de producto disponible comercialmente de Degussa Peroxigen Chemicals.								

TABLA 4 - Propiedades de película

Ejemplo	Unidades	A comp.	B comp.	2	4	5	6	7	Comp. 1	Comp. 2
Composición tras la granulación										
MI ₅	g/10 min	0,17	0,38	0,16	0,26	0,30	0,18	0,15	0,15	0,22
η* ₁₀₀	Pa·s	2730	2310	2750	2340	2300	2555	2970	2700	2400
G'(G''=3000 Pa)	Pa	1580	1160	2125	1810	1900	2420	2335	2705	1670
Propiedades de película										
Grosor de película	Micrómetros (μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Condición de soplado: Razón de soplado = 5 : 1 - altura de cuello = 8 x D										
Impacto	g	*	*	534	466	372	296	268	110	405
Desgarro Elmendorf MD	g	*	*	90	39	29	39	115	56	23
Desgarro Elmendorf TD	g	*	*	93	111	124	37	50	25	39
Razón de desgarro (=TD/MD)	-	*	*	1	2,8	4,3	0,95	0,43	0,44	1,7
Condición de soplado: Razón de soplado = 5 : 1 - altura de cuello = 8 x D										
Impacto	g	*	*	560				511	144	379
Desgarro Elmendorf MD	g	*	*	49				56	33	14
Desgarro Elmendorf TD	g	*	*	195				121	66	152
Razón de desgarro (=TD/MD)	-	*	*	4				2,2	2	10,9
Condición de soplado: Razón de soplado = 3 : 1 - altura de cuello = 8 x D										
Impacto	g	*	*	480	480				129	437
Desgarro Elmendorf MD	g	*	*	77	42				64	40
Desgarro Elmendorf TD	g	*	*	166	119				33	59
Razón de desgarro (=TD/MD)	-	*	*	2,2	2,8				0,5	1,5
Condición de soplado: Razón de soplado = 3 : 1 - altura de cuello = 5 x D										
Impacto	g	*	*					420	144	
Desgarro Elmendorf MD	g	*	*					93	44	
Desgarro Elmendorf TD	g	*	*					61	58	

Ejemplo	Unidades	A comp.	B comp.	2	4	5	6	7	Comp. 1	Comp. 2
Razón de desgarro (=TD/MD)	-	*	*					0,7	1,3	
* = No fue posible el soplado de la película										

Los ejemplos comparativos A y B tal como se muestran en las tablas 1- 3 no presentan las propiedades reológicas y estructurales apropiadas para permitir que las películas se soplen en las condiciones descritas en la sección C anterior. Sin embargo, mediante el uso de aditivos y condiciones apropiados durante la composición, las propiedades reológicas de los ejemplos A y B pueden ajustarse para permitir que se soplen para dar películas. Por tanto los ejemplos 2 y 5 son versiones reticuladas de los ejemplos A y B, y tienen excelentes propiedades mecánicas y procesabilidad (tabla 4).

También puede lograrse una adaptación similar de las propiedades reológicas con el uso de peróxido, en vez de oxígeno, durante la composición, tal como se ilustra mediante el ejemplo 6.

TABLA 5 - Gránulo compuesto y propiedades de película, ejemplos C, C1, C2

EJEMPLO	C comparativo	C1	C2 comparativo
Composición tras la granulación en una prensa extrusora LCM 100H			
G'(G'' = 3000) (Pa)	1400	2625	1703
η^*_{100} (Pa·s)	2875	2800	2929
Propiedades de película (BUR = 4:1, altura de cuello = 6 x D)			
Grosor de película (μm)	25	25	25
DDT (g)	336	250	503
Elmendorf MD (g)			83
Elmendorf TD (g)			96

Un alto valor de DDT combinado con una alta resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección MD combinada con una razón de (resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección TD) con respecto a (resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección MD) que se aproxima a la unidad (se logra una película de orientación equilibrada cuando esta razón de resistencia al desgarro a lo largo de ambas direcciones MD y TD = 1) se sabe que son características deseables de películas de HDPE sopladas. El ejemplo C2 presenta estas características deseables en un mayor grado que los ejemplos C y C1. Esto demuestra que se requiere un aumento óptimo en G'(G''=3000) durante la composición para proporcionar el mejor rendimiento de película en productos preparados a partir de la composición; mientras que es deseable un aumento en G' (G''=3000) con el fin de mejorar la procesabilidad del polímero (por ejemplo, la resistencia del fundido y estabilidad de burbujas de la resina). Aumentar G'(G''=3000) demasiado durante la composición puede afectar adversamente a propiedades mecánicas tales como rendimiento de impacto en un grado inaceptable.

Aunque el ejemplo C2 tiene un valor relativamente bajo de G'(G''=3000) de manera que está fuera del alcance de la presente invención, puede observarse a partir de la figura 1 que tiene un G'(G''=3000) mayor que el ejemplo C, y la elección apropiada de las razones de combinación (por ejemplo entre el ejemplo C y el ejemplo C1 en esta combinación particular) puede dar como resultado una resina que tiene una relación de G'(G''=3000) y viscosidad dinámica η^*_{100} dentro de la presente invención, mientras que al mismo tiempo presenta excelentes propiedades mecánicas.

También debe indicarse que la combinación de los ejemplos C (impacto DDT = 336 g) y C1 (impacto DDT = 250 g) en una razón en peso de 50:50 dio como resultado una composición C2 que tenía un impacto DDT de 503 g.

REIVINDICACIONES

1. Película formada a partir de una composición de resina de polietileno que obedece a una relación reológica dinámica a 190°C entre el módulo de almacenamiento del fundido G' , medido en Pa y a una frecuencia dinámica en la que el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, y la viscosidad compleja dinámica η^*_{100} , medida en Pa·s a 100 rad/s, de manera que (a) $G'(G'' = 3000) > -0,86\eta^*_{100} + z$ en donde $z = 3800$, y al mismo tiempo (b) $G'(G'' = 3000) > 0,875\eta^*_{100} - y$ en donde $y = 650$, y que tiene una resistencia al impacto (DDT) de al menos 250 g, medida en una película de 15 μm de grosor (soplada en condiciones con BUR = 5:1 y altura de cuello = 8 x D) condicionada durante 48 horas a 20° - 25°C, según la norma ASTM D1709.
2. Película según la reivindicación 1, en la que la composición de resina de polietileno es una composición multimodal que comprende desde el 30 hasta el 70% en peso de un polímero de etileno (A) que tiene un índice de fundido medido mediante la norma ISO 1133 MI_2 de 5 - 1000 g/10 min y una densidad de al menos 965 kg/m³, y desde el 30 hasta el 70% en peso de un polímero de etileno (B) que tiene un índice de fundido MI_5 de 0,001 - 2 g/10 min y una densidad medida mediante la norma ISO 1183-1 de 910 a 945 kg/m³.
3. Película según la reivindicación 2, en la que el polímero de etileno (A) es un homopolímero, y el polímero de etileno (B) es un copolímero de etileno y una alfa-olefina C₄-C₈.
4. Película según cualquier reivindicación anterior, en la que en la relación reológica dinámica (a), $z = 3850$, preferiblemente 3900.
5. Película según cualquier reivindicación anterior, en la que en la relación reológica dinámica (b), $y = 550$, preferiblemente 450, lo más preferiblemente 350.
6. Película según cualquier reivindicación anterior, en la que $G'(G'' = 3000)$ es menor de 2650, preferiblemente menor de 2550.
7. Película que comprende una combinación del 20-80% en peso de una primera composición según cualquier reivindicación anterior, y el 80-20% en peso de una segunda composición según la reivindicación 1 pero en la que $z < 3800$ e $y > 650$.
8. Procedimiento para obtener una composición de resina de polietileno según cualquier reivindicación anterior, que comprende las etapas de polimerizar etileno y opcionalmente comonomero, y luego combinar la composición de polietileno para conformarla para dar gránulos.
9. Procedimiento para obtener una composición de resina de polietileno multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 3-7, en el que:
 - en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en una primera mezcla que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador de polimerización y un cocatalizador, de modo que se forma desde el 30 hasta el 70% en peso con respecto al peso total de la composición de homopolímero de etileno (A), dicha mezcla se extrae de dicho reactor y se somete a una reducción en la presión, de modo que se desgasifica al menos una parte del hidrógeno para formar una mezcla al menos parcialmente desgasificada, entonces
 - dicha mezcla al menos parcialmente desgasificada, junto con etileno y una alfa-olefina C₄-C₈ y, opcionalmente, al menos otra alfa-olefina, se introducen en un reactor posterior y se lleva a cabo la polimerización en suspensión en el mismo con el fin de formar desde el 30 hasta el 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero de etileno y de alfa-olefina C₄-C₈ (B).
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el catalizador de polimerización es un catalizador de alcoholato mixto que contiene del 5 al 30% en peso de metal de transición, del 0,5 al 20% en peso de magnesio, del 20 al 60% en peso de cloro y del 0,1 al 10% en peso de aluminio, y que tiene un contenido en radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos del 35% en peso.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador contiene del 8 al 16% en peso de metal de transición, del 5 al 15% en peso de magnesio, del 40 al 60% en peso de cloro y del 0,1 al 5% en peso de aluminio, y tiene un contenido en radical orgánico residual en el catalizador precipitado de menos del 35% en peso, con menos del 20% en peso de benzoato de alquilo total.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, que comprende una etapa adicional de componer la composición de polietileno para conformarla para dar gránulos.

13. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 12, en el que las condiciones de composición se seleccionan para reticular la composición de manera que tras la composición el valor de z es mayor que antes de la composición, y el valor de y es menor que antes de la composición.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la etapa de componer aumenta el valor de z en al menos 100, preferiblemente en 400 - 1200, y disminuye el valor de y en al menos 100, preferiblemente 400 - 1200.
15. Procedimiento para preparar una película, que comprende preparar una composición mediante un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, y luego conformar la composición para dar una película.
- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la película comprende una combinación del 20-80% en peso de una primera composición preparada mediante un procedimiento tal como se define en la reivindicación 9, y el 80-20% en peso de una segunda composición preparada mediante un procedimiento tal como se define en la reivindicación 9, pero en la que $z < 3800$ e $y > 650$.
17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, en la que la película es una película soplada.

Fig.1

