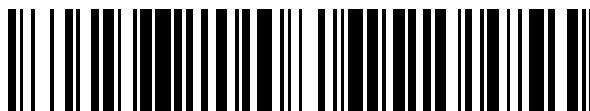


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 740**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2013 PCT/US2013/042143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14003927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13725888 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2864100**

54 Título: **Una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas y películas obtenidas a partir de la misma**

30 Prioridad:

26.06.2012 US 201261664309 P

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

26.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN;
SAVARGAONKAR, NILESH R.;
DEMIRORS, MEHMET y
GARNETT, JOHN W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 587 740 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

Una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas y películas obtenidas a partir de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas y a películas obtenidas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

10 El uso de materiales poliméricos tales como composiciones a base de etileno en un proceso de película por extrusión - soplado es bien conocido. El proceso de película por extrusión - soplado emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el material polimérico fundido y lo fuerza a través de una boquilla anular. La película a base de etileno es estirada desde la boquilla y se conforma en una forma tubular y finalmente se la hace pasar a través de una pareja de rodillos de estirado o de presión. A continuación, se introduce aire comprimido interno desde el mandril haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una burbuja del tamaño deseado. Así, la película soplada es estirada en dos direcciones, a saber, en la dirección axial, es decir, mediante el uso de aire forzado que expande el diámetro de la burbuja, y en la dirección longitudinal de la burbuja, es decir, por la acción de un elemento de enrollado que tira de la burbuja hacia la máquina. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la mezcla a medida que esta sale de la boquilla. La anchura de la película se varía introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o reduciendo de este modo el tamaño de la burbuja. El grosor de la burbuja se controla fundamentalmente aumentando o reduciendo la velocidad del rodillo de estirado o rodillo de presión para controlar la velocidad de estirado.

20 La burbuja se colapsa a continuación en dos capas dobles de película inmediatamente antes de pasar a través del rodillo de estirado o de presión. A continuación, la película enfriada puede procesarse adicionalmente cortando o sellando para producir una diversidad de productos de consumo.

25 A pesar de los esfuerzos de investigación en la producción de materiales poliméricos adecuados para películas sopladas todavía existe una necesidad de una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, que proporcione tasas de producción mejoradas. Además, existe aun una necesidad de un procedimiento de producción de una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, que proporcione tasas de producción mejoradas.

Compendio de la invención

30 La presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas y a películas realizadas a partir de la misma.

35 En una realización, la presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas que comprende el producto de mezcla en estado fundido de: (a) desde 0,5 hasta 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 hasta 0,935 g/cm³, y un índice de fluidez (I₂) en el intervalo de desde más de 0,8 hasta menos de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 6 hasta 10; (b) 90 por ciento en peso o más de una composición de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,935 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 4,5, índice de fluidez (I₂) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 3, insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la estructura principal de dicha composición, y una razón de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a menos de 2; (c) opcionalmente un agente neutralizador a base de hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; (e) y opcionalmente uno o más antioxidantes.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película soplada que comprende la composición mezcla de polietileno, como se ha descrito antes.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprenden la composición mezcla de polietileno, como se ha descrito antes.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un dispositivo de envase que comprende: (a) uno o más sustratos; y (b) una o más capas que comprenden una o más películas sopladas que comprenden la composición mezcla de polietileno, como se ha descrito antes.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o dispositivo de envase, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, salvo que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción se mejora al menos en un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o dispositivo de envase, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, salvo que la citada composición mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido por RMN de ^{13}C , que indica la presencia de carbono C_3 de la ramificación C_5 en el componente LDPE.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o dispositivo de envase, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, salvo que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora al menos en un 15 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en polietileno lineal de baja densidad.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o dispositivo de envase, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, salvo que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, el brillo se mejora al menos en un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en polietileno lineal de baja densidad.

15 **Breve descripción de los dibujos**

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; no obstante, se sobreentiende que la presente invención no queda limitada a las disposiciones e instrumental precisos mostrados.

Fig. 1 muestra el espectro de RMN de ^{13}C entre 32,6 y 32,9 ppm para un polietileno de baja densidad.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención proporciona una composición mezcla de polietileno adecuada para película soplada y películas realizadas a partir de la misma. La expresión "composición mezcla de polietileno," tal como se usa en el presente documento, se refiere a una mezcla física de al menos un polietileno de baja densidad y una composición de polietileno lineal de baja densidad, como se describe en el presente documento.

25 La composición mezcla de polietileno adecuada para la película soplada de acuerdo con la presente invención comprende el producto de mezcla en estado fundido de: (a) desde 0,5 hasta 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 hasta 0,935 g/cm^3 , y un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de desde más de 0,8 hasta menos de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 6 hasta 10; (b) 90 por ciento en peso o más de una composición de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,935 g/cm^3 , una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 3, insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la estructura principal de dicha composición, y una razón de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a menos de 2; (c) opcionalmente un agente neutralizador a base de hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; (e) y opcionalmente uno o más antioxidantes.

35 La composición mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,903 a 0,950 g/cm^3 . Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 0,903 a 0,950 g/cm^3 ; por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,903, 0,905, 0,910, 0,915 g/cm^3 hasta un límite superior de 0,925, 0,930, 0,940, 0,945 o 0,950 g/cm^3 . Por ejemplo, la composición mezcla de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de desde 0,917 hasta 0,925 g/cm^3 ; o como alternativa, desde 0,918 hasta 0,922 g/cm^3 ; o como alternativa, desde 0,919 hasta 0,922 g/cm^3 ;

40 La composición mezcla de polietileno tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 g/10 minutos. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5/10 minutos; por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede variar desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos, hasta un límite superior de 1, 2, 3, 4 o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición mezcla de polietileno puede tener un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de desde 0,2 hasta 5 g/10 minutos; o, de forma alternativa, desde 0,2 hasta 3 g/10 minutos; o, de forma alternativa, desde 0,5 hasta 2 g/10 minutos.

Las composiciones mezcla de polietileno de la invención proporcionan mayor resistencia en estado fundido, mejor estabilidad de la burbuja y mayor tasa de producción así como propiedades ópticas mejoradas.

50 En una realización, la composición mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido por RMN de ^{13}C que indica la presencia del carbono C_3 de una ramificación C_5 o amilo en el componente LDPE.

En otra realización, cuando la composición mezcla de polietileno se forma en una película por un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora al menos en un 15 por ciento, por ejemplo, al menos 50 por ciento o, de forma alternativa, al menos 100 por ciento o, de forma alternativa, al menos 150 por ciento o, de forma alternativa, al menos 200 por ciento o, de forma alternativa, al menos 250 por ciento o, de forma alternativa, al menos 300 por

ciento o, de forma alternativa, al menos 350 por ciento o, de forma alternativa, y/o hasta 400 por ciento, relativo a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

5 En otra realización, cuando la composición mezcla de polietileno se forma en una película por un proceso de película soplada, el brillo total se mejora al menos en un 10 por ciento, por ejemplo, al menos 50 por ciento o, de forma alternativa, al menos 100 por ciento o, de forma alternativa, al menos 150 por ciento o, de forma alternativa, al menos 200 por ciento o, de forma alternativa, al menos 250 por ciento o, de forma alternativa, al menos 300 por ciento o, de forma alternativa, al menos 350 por ciento o, de forma alternativa, y/o hasta 400 por ciento, relativo a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

10 En otra realización, cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción se mejora al menos en un 6 por ciento, por ejemplo, de 6 a 10 por ciento, relativo a un polietileno lineal de baja densidad similar.

Componente Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

15 La composición mezcla de polietileno adecuada para película soplada de acuerdo con la presente invención comprende menos de o igual a 4 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LDPE); por ejemplo, de 0,5 a 4 por ciento en peso; o de forma alternativa, de 0,5 a 3 por ciento en peso; o, de forma alternativa, de 1 a 3,5 por ciento en peso. El polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 hasta 0,935 g/cm³; por ejemplo, desde 0,915 hasta 0,925 g/cm³; o, de forma alternativa, desde 0,918 hasta 0,922 g/cm³. El polietileno lineal de baja densidad tiene un índice de fluidez (I₂) en el intervalo de desde más de 0,8 hasta menos de o igual a 5 g/10 minutos; por ejemplo, desde 1 hasta 3 g/10 minutos; o, de forma alternativa, desde 1,5 hasta 2,5 g/10 minutos. El polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 6 hasta 10; por ejemplo, desde 6 hasta 9,5; o, de forma alternativa, desde 6 hasta 9; o, de forma alternativa, desde 6 hasta 8,5; o, de forma alternativa, desde 7,5 hasta 9. Tales composiciones de polietileno de baja densidad están disponibles de forma comercial de, por ejemplo, The Dow Chemical Company.

LDPE tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1000 carbonos y/o hasta 4 por 1000 carbonos.

25 Componente de la composición de polietileno lineal de baja densidad

La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente exenta de cualquier ramificación de cadena larga y, preferiblemente, la composición de polietileno lineal de baja densidad está exenta de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente exenta de cualquier ramificación de cadena larga, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad preferiblemente sustituida con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono total, y más preferiblemente, menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono total.

35 El término (co)polimerización, tal como se usa en el presente documento, se refiere, a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, uno o más comonómeros de α -olefina. Así, el término, (co)polimerización se refiere tanto a la polimerización de etileno como a la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, por ejemplo, uno o más comonómeros de α -olefina.

40 La composición mezcla de polietileno adecuada para película soplada de acuerdo con la presente invención comprende 90 por ciento en peso o más del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); por ejemplo, de 96 a 99,5 por ciento en peso; o, de forma alternativa, de 97 a 99,5 por ciento en peso; o, de forma alternativa, de 96,5 a 99 por ciento en peso. El LLDPE comprende (a) menos de o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 65 por ciento, al menos 70 por ciento o al menos 80 por ciento o al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos de 35 por ciento, por ejemplo, menos de 25 por ciento o menos de 20 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

45 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene una densidad en el intervalo de desde 0,900 hasta 0,935. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 0,900 a 0,935 g/cm³; por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,900, 0,903, 0,905, 0,908, 0,910 o 0,912 g/cm³ hasta un límite superior de 0,920, 0,925 o 0,935 g/cm³.

50 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención está caracterizada por tener una razón de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a menos de 2, por ejemplo, de 1 a 1,9 o de 1 a 1,7 o de 1 a 1,5.

55 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el procedimiento de cromatografía de exclusión convencional (GPC)) en el intervalo de 1,5 a 4,5. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 1,5 a 4,5; por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n)

puede variar desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 1,8, 1,9, 2,1, 2,3, 2,5, 2,7, 2,9, 3,0 hasta un límite superior de 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.

5 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fluidez (I_2) en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 g/10 minutos. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5/10 minutos; por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede variar desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 3,0, 4,0, 4,5 o 5,0 g /10 minutos.

10 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50.000 a 250.000 daltons. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de 50.000 a 250.000 daltons; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede variar desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 daltons hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 daltons.

15 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el procedimiento de GPC convencional) en el intervalo de menos de 5. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de menos de 5; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 3,0; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,8; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 2,7.

20 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de menos de 0,1; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,08 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,06 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.

25 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de menos de 35 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

30 Los comonómeros de α -olefina tienen típicamente no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, de forma alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

35 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de al menos 75 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

40 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de menos de o igual a 100 ppm; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además

menos de o igual a 6 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 1 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,25 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Los residuos de hafnio que quedan del catalizador metalocénico a base de hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra frente a patrones de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un grosor de 0,94125 cm para la medida de rayos X en un procedimiento preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tales como por debajo de 0,1, ICP-AES sería un procedimiento adecuado para determinar residuos metálicos presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad de composición. En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad sustancialmente no tiene contenido en cromo, circonio o titanio, es decir, está presente nada o solo lo que se considera por los expertos en la técnica muy pequeñas cantidades de estos metales, tal como, por ejemplo, menos de 0,001 ppm.

La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene menos de 2 picos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a o por encima de 30 °C, donde está excluido el pico de purga que está por debajo de 30 °C. De forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene solo 1 pico o menos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a o por encima de 30 °C, donde está excluido el pico de purga que está por debajo de 30 °C. De forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene solo 1 pico en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a o por encima de 30 °C, donde está excluido el pico de purga que está por debajo de 30 °C. Además, los artefactos generados debido al ruido del instrumental en cada lado de un pico no se consideran picos.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además otros componentes tales como otros polímeros y/o aditivos. Tales aditivos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, uno o más agentes neutralizadores a base de hidrotalcita, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, adyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno de la invención puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a aproximadamente 7 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 5 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o, de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos.

Puede emplearse cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, aunque sin quedar limitadas a las mismas, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en suspensión, proceso de polimerización en fase líquida y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores gaseosos en lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores tipo depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de estos. De forma alternativa, tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad pueden producirse en un reactor a alta presión por un sistema de catalizador de coordinación. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede producirse por un proceso de polimerización en fase gaseosa en un único reactor en fase gaseosa; sin embargo, la producción de tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad no está limitada a un proceso de polimerización en fase gaseosa, y puede emplearse cualquiera de los procesos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender uno o más reactores en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, la una o más corrientes de alimentación se combinan juntas, y el gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, se hacen circular o se ciclan continuamente a través del reactor de polimerización por cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, puede alimentarse a través de una placa de distribución para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continua.

En producción un sistema de catalizador metalocénico a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como se ha descrito antes en el presente documento con más detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases y/o líquidos inertes, por ejemplo N_2 , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, por ejemplo, estearil amina etoxilada o distearato de aluminio o combinaciones de los mismos, se alimentan de forma continua al reactor, por ejemplo, un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación de fluido con uno o más depósitos de descarga, depósitos de compensación, depósitos de purga y/o compresores de reciclado. La temperatura en el reactor está típicamente en el intervalo de 70 a 115 °C, preferiblemente 75 a 110 °C, más preferiblemente 75 a 100 °C, y la presión en el intervalo de 15 a 3039 kPa, preferiblemente 1722,61 kPa a 2634,78 kPa. Una placa de distribución en la parte inferior del lecho de polímero proporciona un flujo uniforme de las corrientes de monómero, comonómero y gases inertes que ascienden. También puede disponerse un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas de comonómero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo así que el polímero granular se separe de los gases ascendentes. Los gases sin reaccionar se enfrían seguidamente para extraer el calor de polimerización, volver a comprimir y luego reciclar a la parte inferior del reactor. Una vez eliminados los compuestos hidrocarbonados residuales, y transportada la resina bajo N_2 a un depósito de purga, puede introducirse humedad para reducir la presencia de alguna reacción catalizada residual con O_2 antes de que la composición de polietileno lineal de baja densidad quede expuesta al oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede ser transferida a una extrusora para su peletización. Tales técnicas de peletización son generalmente conocidas. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tamizarse seguidamente en estado fundido. Después del proceso de tamizado en la extrusora, la composición fundida se hace pasar a través de uno o más tamices activos, dispuestos en serie de más de uno, teniendo cada uno de los tamices activos un tamaño de retención micrométrico de desde aproximadamente 2 μm hasta aproximadamente 400 μm (2 a 4×10^{-5} m), y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2 μm hasta aproximadamente 300 μm (2 a 3×10^{-5} m), y lo más desde aproximadamente 2 μm hasta aproximadamente 70 μm (2 a 7×10^{-6} m), a un flujo másico de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 kg/s/m² (100 lb/h/pulg²). Tal tamizado en estado fundido adicional se describe en la patente de Estados Unidos N.º 6.485.662.

En una realización de un reactor en lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación de fluido con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción comprende un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formado y partículas de composición de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de aporte y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de aporte incluye monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, y puede incluir también agentes de condensación como es conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 4.543.399, N.º 5.405.922 y N.º 5.462.999.

El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas en movimiento individual, preferiblemente partículas de polietileno, que se crea por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso de lecho dividido por el área de la sección transversal. Así, esta depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad mínima de flujo. Normalmente, la velocidad superficial del gas no supera 1,5 m/s y normalmente es suficiente no más de 0,3048 m/s.

En general, la razón de altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo, naturalmente, puede variar a mayores o menores razones y depende de la capacidad de producción deseada. El área de la sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicada por el área de la sección transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de velocidad tiene un mayor diámetro interno que la zona de reacción, y puede tener forma cónicamente ahusada. Como el nombre sugiere, la zona de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al mayor área de la sección transversal. Esta reducción en la velocidad del gas deja caer las partículas atrapadas en el lecho reduciendo la cantidad de partículas atrapadas que fluyen desde el reactor. El gas que sale por la parte de cabeza del reactor es la corriente de gas de reciclado.

La corriente de reciclado se comprime en un compresor y luego se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor en la que se extrae calor antes de que la corriente sea devuelta al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, pueden emplearse varios intercambiadores de calor para reducir la temperatura de la corriente de gas de circulación en etapas. También es posible situar el compresor corriente abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriar, la corriente de reciclado se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferiblemente, la corriente de reciclado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa de distribución de gas. Preferiblemente hay instalado un deflector de gas en la entrada al reactor para evitar que las partículas de polímero contenidas sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor así como facilitar las transiciones entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de circulación y las que no y *vice versa*. Tales deflectores se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 4.933.149 y N.º 6.627.713.

El sistema de catalizador a base de hafnio usado en el lecho fluidizado se almacena preferiblemente para el servicio en un depósito de almacenamiento bajo una capa de gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema de catalizador a base de hafnio puede añadirse al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y por cualquier medio adecuado, y preferiblemente se añade al sistema de reacción bien directamente en el lecho fluidizado o corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más alejado corriente abajo con respecto al flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador se alimenta al lecho o línea de reciclado desde un dispensador. El sistema de catalizador a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa de distribución. Preferiblemente el sistema de catalizador a base de hafnio se inyecta en el lecho donde se produce una buena mezcla con partículas de polímero. La inyección del sistema de catalizador a base de hafnio en un punto por encima de la placa de distribución facilita la operación de un reactor de polimerización de lecho fluidizado.

Los monómeros pueden introducirse en la zona de polimerización de diversos modos que incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, inyección directa a través de una boquilla en el lecho o línea de gas de circulación. Los monómeros también pueden pulverizarse sobre la parte superior del lecho a través de una boquilla situada por encima del lecho, que puede ayudar a eliminar parte de la carga de finos de la corriente de gas de circulación.

El fluido de aporte puede alimentarse al lecho a través de una línea separada al reactor. La composición de la corriente de aporte se determina por un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado y la composición de la corriente de aporte se ajusta en consecuencia para mantener un estado esencialmente estacionario en la zona de reacción. El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determine la composición de la corriente de reciclado para mantener las proporciones de los componentes de la corriente de alimentación. Tal equipo está disponible comercialmente de una amplia diversidad de suministradores. El analizador de gases está dispuesto típicamente para recibir gas de un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

La velocidad de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad puede controlarse convenientemente ajustando la velocidad de inyección de composición de catalizador, inyección de activador o ambas. Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección de composición de catalizador cambiará la velocidad de reacción y así la velocidad a la cual se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que entra al reactor se ajusta para acomodarla a cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto garantiza el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Por supuesto, la instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclado es útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para que sea posible al operador o a un sistema de control automático convencional realizar los ajustes adecuados en la temperatura de la corriente de reciclado.

Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a altura esencialmente constante mediante la extracción de una porción de lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en forma de partículas. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada

con la formación de producto, una medida del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido en la entrada y la temperatura del fluido en la salida, es indicativa de la velocidad de la formación de la composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido constante si no hay presente o es despreciable líquido vaporizable en el fluido de entrada.

5 En la descarga del producto polimérico en forma de partículas desde el reactor, es deseable y preferible separar fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Existen numerosos modos conocidos en la técnica para llevar a cabo esta separación. Se describen y reivindican sistemas de descarga de producto que pueden emplearse de forma alternativa en la patente de Estados Unidos N.º 4.621.952. Tal sistema emplea típicamente al menos una pareja (en paralelo) de depósitos que comprenden un depósito de decantación y un depósito de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase gaseosa separada retornada desde la parte superior del depósito de decantación a un punto en el reactor cercano a la parte superior del lecho fluidizado.

10 En la realización de reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado varía aquí de 70 °C, o 75 °C, o 80 °C a 90 °C, o 95 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 115 °C, donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite superior de temperatura combinado con cualquier límite inferior de temperatura descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta que sea posible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno de la invención en el reactor y las incrustaciones que puedan producirse en el reactor o líneas de reciclado.

15 El proceso anterior es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de α -olefina(s).

20 Con el fin de mantener una productividad de catalizador adecuada en la presente invención, se prefiere que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial de o mayor de 1100 kPa (160 psia) o 1300 kPa (190 psia) o 1380 kPa (200 psia) o 1450 kPa (210 psia) o 1515 kPa (220 psia).

25 El comonomero, por ejemplo, uno o más comonomeros de α -olefina, si está presente en el reactor de polimerización, está presente a un nivel que conseguirá la incorporación del porcentaje en peso deseado del comonomero en el polietileno final. Esto se expresa como razón molar de comonomero a etileno como se describe en el presente documento, que es la razón de la concentración en gas de moles de comonomero en el gas de circulación a la concentración en gas de moles de etileno en el gas de circulación. En una realización de la producción de la composición de polietileno de la invención, el comonomero está presente con etileno en el gas de circulación en un intervalo de razón molar de desde 0 hasta 0,1 (comonomero: etileno); y desde 0 hasta 0,05 en otra realización; y desde 0 hasta 0,04 en otra realización; y desde 0 hasta 0,03 en otra realización; y desde 0 hasta 0,02 en otra realización;

30 También puede añadirse hidrógeno gas al reactor(es) de polimerización para controlar las propiedades finales (por ejemplo, I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno de la invención. En una realización, la razón de hidrógeno a monómero de etileno total (ppm H_2 / mol % C_2) en la corriente de gas en circulación está en el intervalo de desde 0 hasta 60:1 en una realización; desde 0,10:1 (0,10) hasta 50:1 (50) en otra realización; desde 0 hasta 35:1 (35) en otra realización; desde 0 hasta 25:1 (25) en otra realización; desde 7:1 (7) hasta 22:1 (22).

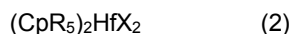
35 En una realización, el proceso para producir una composición de polietileno lineal de baja densidad comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y uno o más comonomeros de α -olefina en presencia de un catalizador metalocénico a base de hafnio mediante un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una etapa; y (2) producir a continuación la composición de polietileno lineal de baja densidad.

40 El sistema de catalizador a base de hafnio, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un catalizador que puede catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema de catalizador a base de hafnio comprende un componente hafnoceno. El componente hafnoceno puede comprender complejos del tipo mono-, bis- o tris-ciclopentadienil hafnio. En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, ciclopentafenantreneilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antrenilo, tiofenindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o " H_4 Ind") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente hafnoceno es un bis-ciclopentadienil hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil hafnocenos no sustituidos con puente y sin puente, y bis-indenil hafnocenos no sustituidos con puente y sin puente. El término "no sustituido," tal como se usa en el presente documento, significa que solo hay grupos hidruro ligados a los anillos y no otros grupos. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención puede estar representado por la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



en la que n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida de los mismos unida al hafnio; y X está seleccionado del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂; y en la que cuando n es 2, cada Cp puede estar ligado a otro a través de un grupo de puente A seleccionado del grupo que consiste en alquenos C₁ a C₅, oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarbonados y siloxil-hidrocarbonados. Un ejemplo de alquenos C₁ a C₅ incluye grupos de puente etileno (–CH₂CH₂–); un ejemplo de un grupo de puente alquilamina incluye metilamida (–(CH₃)N–); un ejemplo de un grupo de puente silil-hidrocarbonado incluye dimetilsililo (–(CH₃)₂Si–); y un ejemplo de un grupo de puente siloxil-hidrocarbonado incluye (–O–(CH₃)₂Si–O–). En una realización particular, el componente hafnoceno está representado por la fórmula (1), en la que n es 2 y p es 1 o 2.

tal como se usa en el presente documento, el término "sustituido" significa que el grupo de referencia posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados de grupos tales como radicales halógeno tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupo alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueno C₂ a C₁₀, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquenos y arilos sustituidos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquilo, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el componente hafnoceno útil en la presente invención puede representarse por la fórmula:



en la que cada Cp es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está ligado al hafnio; cada R está seleccionado independientemente de hidruros y alquilos C₁ a C₁₀, lo más preferiblemente hidruros y alquilos C₁ a C₅; y X está seleccionado del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂, y más preferiblemente X está seleccionado del grupo que consiste en haluros, alquenos C₂ a C₆ y alquilos C₁ a C₆, y lo más preferiblemente X está seleccionado del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₅ y alquenos C₂ a C₆. En una realización más preferida, el hafnoceno está representado por la fórmula (2) anterior, en la que al menos un grupo R es un alquilo como se define antes, preferiblemente un alquilo C₁ a C₅, y el resto son hidruros. En una realización más preferida, cada Cp está sustituido independientemente con de uno a tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, e isómeros de los mismos.

En una realización, el sistema catalizador a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno puede comprender un material soporte. El material soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica que soporte composiciones de catalizador; por ejemplo un óxido orgánico; o de forma alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de circonio y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede estar química/físicamente modificado tal como por procesos de fluoración, calcinación y otros procesos conocidos en la técnica. En una realización, el material soporte es un material de sílice que tiene un tamaño medio de partículas determinado por análisis de Malvern de desde 1 hasta 60 mm; o de forma alternativa, 10 hasta 40 mm.

El sistema catalizador a base de hafnoceno puede comprender además un activador. Puede ser adecuado cualquier activador conocido para activar componentes de catalizador hacia la polimerización de olefinas. En una realización, el activador es un alumoxano; de forma alternativa, metalumoxano tal como el descrito por J. B. P. Soares and A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano puede estar preferiblemente cosoportado en el material soporte en una razón molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varíe de 80:1 a 200:1, lo más preferiblemente 90:1 a 140:1.

Tales sistemas de catalizador a base de hafnio se describen con más detalle en las patentes de Estados Unidos N.º 6.242.545 y N.º 7.078.467.

Aditivos

La composición mezcla de polietileno puede comprender uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos, uno o más agentes neutralizadores a base de hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores del color, uno o más colorantes, uno o más lubricantes, uno o más cargas, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más auxiliares de procesado, uno o más estabilizadores UV y/o combinaciones de los mismos. La composición mezcla de polietileno puede comprender cualquier cantidad de tales aditivos. La composición mezcla de polietileno puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso total de la composición mezcla de polietileno.

Producción

La composición mezcla de polietileno se prepara por cualquier proceso de mezcla en estado fundido convencional tal como extrusión mediante una extrusora, por ejemplo, una extrusora de husillos sencillo o doble. El LDPE, LLDPE,

y opcionalmente uno o más aditivos pueden mezclarse en estado fundido en cualquier orden mediante una o más extrusoras para formar una composición mezcla de polietileno uniforme.

Aplicaciones

La composición mezcla de polietileno puede formarse en una película, por ejemplo, un proceso de película soplada. En una realización, cuando la composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción se mejora al menos en un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar; o de forma alternativa, la turbidez total se mejora al menos en un 15 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, el brillo total se mejora al menos en un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; En una realización, la composición mezcla de polietileno puede formarse en una estructura de película soplada multicapa. En otra realización, la composición mezcla de polietileno puede formarse en una estructura de película soplada monocapa o multicapa asociada con uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas de acuerdo con la presente invención pueden usarse como películas de estratificación en las que la película de polietileno soplada se estratifica de forma adhesiva a un sustrato tal como películas polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) o películas de poli(tereftalato de etileno) biaxialmente orientadas (BOPET), películas de revestimiento interno, bandas sellantes, películas para retractilado, películas para estirado, etc. Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen un grosor en el intervalo de desde 0,00762 hasta 0,127 mm (0,3 a 5 mils), por ejemplo, 0,0127 hasta 0,127 mm (0,5 hasta 5 mils).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención aunque no se pretende limitar el ámbito de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que cuando la composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción se mejora al menos en un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar; o de forma alternativa, la turbidez total se mejora al menos en un 15 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, el brillo total se mejora al menos en un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad;

Composición de la invención 1

La Composición de la invención 1 es una composición mezcla de polietileno que comprende el producto de mezcla en estado fundido de (a) 3 por ciento en peso de un componente de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³, como se describe con detalle en la Tabla 1, proporcionado por The Dow Chemical Company; y (b) 97 por ciento en peso de un componente polietileno lineal de baja densidad 1 (LLDPE 1) (que incluye 900 partes de DHT-4A por millón de partes del LLDPE 1), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado mediante un catalizador a base de hafnio en un único reactor en fase gaseosa, que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 0,98 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm³, y se describe con detalle en la **Tabla 1**. Las propiedades de la Composición de la invención 1 se miden, y se presentan en la **Tabla 2**.

Composición comparativa A

La Composición comparativa A es un polietileno lineal de baja densidad 1 (LLDPE 1), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado mediante un catalizador a base de hafnio en un único reactor en fase gaseosa, que tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 0,98 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm³. Las propiedades de la Composición comparativa 1 se miden, y se presentan en la **Tabla 2**.

Películas de la invención 1

La Composición de la invención 1 se forma en Película de la invención 1 mediante un proceso de película soplada basado en las condiciones de proceso presentadas en la Tabla 3. La Película de la invención 1, una película monocapa, se probó para determinar sus propiedades, y los resultados se presentan en la Tabla 4. Las propiedades de la película presentadas en la Tabla 4 son para películas realizadas a una velocidad máxima (aproximadamente (2,66 kg/h/cm (14,8 lb/h/pulgada) o 167,8 kg/h (370 lb/h))).

Películas comparativas A

La Composición comparativa A se forma en Película comparativa A mediante un proceso de película soplada basado en las condiciones de proceso presentadas en la Tabla 3. La Película comparativa A, una película monocapa, se probó para determinar sus propiedades, y los resultados se presentan en la Tabla 4. Las propiedades de la película presentadas en la Tabla 4 son para películas realizadas a una velocidad máxima (aproximadamente (2,48 kg/h/cm (13,9 lb/h/pulgada) o 157,4 kg/h (347 lb/h))).

Tabla 1

	Unidades	Componente LDPE	Componente LLDPE 1
Densidad	g/cm ³	0,919	0,917
I ₂	g/10 min	1,85	0,98
I ₁₀ /I ₂		14,3	7,9
Viscosidad (0,1 rad/s)	Pa.s	8,863	7,976
Viscosidad (1,0 rad/s)	Pa.s	4,639	6,936
Viscosidad (10 rad/s)	Pa.s	1,658	4,252
Viscosidad (100 rad/s)	Pa.s	464	1,630
Tan Delta (0,1 rad/s)		3,1	19,6
Resistencia del fundido	cN	9,2	2,8
M _n	g/mol	11,628	33,138
M _w	g/mol	94,485	111,409
M _z	g/mol	321,061	294,112
M _w /M _n		8,13	3,36
T _{m1} (DSC)	°C	109,2	120,8
T _{c1} (DSC)	°C	95,6	107,1
T _{c2} (DSC)	°C		63,3
Calor de fusión	J/g	136,8	134,1
Insaturación de vinilo	Por 1000 Carbonos	---	0,055
ZSVR	---	---	1,16

Tabla 2

Propiedad del polímero	Unidades	Composición de la invención 1	Composición comparativa A
Densidad	g/cm ³	0,921	0,917
I ₂	g/10 min	0,921	0,98
I ₁₀ /I ₂		8,0	7,9
Viscosidad (0,1 rad/s)	Pa.s	8,516	7,976
Viscosidad (1,0 rad/s)	Pa.s	6,983	6,936
Viscosidad (10 rad/s)	Pa.s	4,060	4,252
Viscosidad (100 rad/s)	Pa.s	1,512	1,630
Tan Delta (0,1 rad/s)		12,4	19,6
Resistencia del fundido	cN	5,5	2,8
M _n	g/mol	30,790	33,138
M _w	g/mol	109,407	111,409
M _z	g/mol	277,059	294,112
M _w /M _n		3,55	3,36
T _{m1} (DSC)	°C	121,6	120,8
T _{c1} (DSC)	°C	109,5	107,1
T _{c2} (DSC)	°C	67,55	63,3
Calor de fusión	J/g	141,3	134,1

Tabla 3

Fabricación de película	Unidades	Película de la invención 1	Película comparativa A
Máx Tasa de producción	kg/h	266	157,4
Máx Tasa de producción	kg/h/cm	2,66	2,48
Mejora en la velocidad sobre CE-A	%	6,6	
Velocidad del husillo (RPM)	RPM	48,3	44,4
Altura de la línea de escarchado (FLH-(cm))	cm	152,4	127
Aire externo (%)	%	48	45
Aire de salida IBC (%)	%	96	97
Aire de aporte IBC (%)	%	36	36,5
% Corriente de carga completa	%	4760	4790
Potencia (kilovatios)	kW	4161	4235,57
P1 cilindro (kPa)	kPa	35990	35852
P2 cilindro (kPa)	kPa	32957	32819
P3 cilindro (kPa)	kPa	17375	17236
Presión en el tamiz (kPa)	kPa	2551	2392
P adaptador (kPa)	kPa	102	95,7

Tabla 3 continuación

Fabricación de película	Unidades	Película de la invención 1	Película comparativa A
Temp. fundido	°C	228,33	227,77
Perfil de temp. (°F)			
T1 cilindro	°C	176,66	176,66
T2 cilindro	°C	218,33	218,33
T3 cilindro	°C	193,33	193,33
T4 cilindro	°C	162,77	162,77
T5 cilindro	°C	173,88	173,88
T tamiz	°C	221,11	221,11
T adaptador	°C	229,44	229,44
T bloque	°C	221,11	221,11
T boquilla inferior	°C	226,66	226,66
T boquilla interna	°C	226,66	226,66
T boquilla superior	°C	226,66	226,66

Tabla 4

Propiedades de la película	Unidades	Película de la invención 1	Película comparativa A
Grosor de película	mm	0,0508	0,0508
Resistencia al impacto de dardo (Método A)	g	588	1200
Desgarro: Elmendorf-MD	g/mm	11693	12086
Desgarro: Elmendorf-CD	g/mm	19094	15433
Perforación	J/cm ³	22,927	20,693
Turbidez total	%	13,9	54
Brillo	%	51,2	12,2
Módulo secante-CD(1%)	kPa	301735	285250
Módulo secante-CD(2%)	kPa	272853	257126
Módulo secante-MD(1%)	kPa	258126	272853
Módulo secante-MD(2%)	kPa	221673	235345

Procedimientos de prueba

Los procedimientos de prueba incluyen los siguientes:

5 Índice de fluidez

Los índices de fluidez (I_2 y I_{10}) se midieron de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a 190 °C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se expresan en g/10 min.

Densidad

10 Las muestras para medida de la densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D4703. Las medidas se realizaron en un período de una hora desde el prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Reología de cizalla dinámica

Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de grosor x 25 mm de diámetro a 177 °C durante 5 minutos bajo una presión en aire de 10 MPa. La muestra se retiró a continuación de la prensa y se colocó sobre la encimera para enfriarse.

15 Se realizaron mediciones de barridos de frecuencia constante en un reómetro de deformación controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner la diferencia a cero. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190 °C. Se cerraron entonces las placas hasta 2 mm, se recortó la muestra y luego se inició la prueba. El procedimiento tiene un retardo adicional incorporado de 5 minutos, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190 °C en un intervalo de frecuencias de 0,1-100 rad/s en cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de deformación se mantuvo constante a 10%. La respuesta al esfuerzo se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de las cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdidas (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad dinámica (η^*), y la $\tan(\delta)$ o \tan delta.

25 Resistencia del fundido

Las mediciones de resistencia del fundido se llevan a cabo en un Gottfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extrude una masa fundida de polímero a través de una

boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud del capilar/ diámetro del capilar) de 15.

Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, se prueba el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de prueba normalizada es de 190 °C. La muestra se estira uniaxialmente hasta un conjunto de presión de aceleración situado 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registra como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia del fundido se expresa como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura de la hebra. Se usan las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia del fundido: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Determinación de la cristalinidad por DSC

Se puede usar Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura determinada para un amplio intervalo de temperaturas. Para los Ejemplos, para llevar a cabo las pruebas se usa un equipo DSC TA modelo Q1000 (TA Instruments; New Castle, DE) equipado con un accesorio de enfriamiento de Sistema de Enfriamiento Refrigerado (RCS - Refrigerated Cooling System) y un módulo de automuestreo. Durante las pruebas, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Cada muestra se prensa en una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 175 °C; la muestra fundida se enfría con aire hasta temperatura ambiente (~25 °C). Se corta una muestra de 3-10 mg del material enfriado en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa y se coloca en una cubeta de aluminio ligera (aprox. 50 mg), y se sella por compresión. La muestra se prueba a continuación para determinar su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determina cambiando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de respuesta frente a temperatura. La muestra se calienta primero rápidamente hasta 180 °C y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación, se enfría la muestra hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene a -40 °C durante 3 minutos. Se calienta a continuación la muestra hasta 150 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de calentamiento primera y segunda. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T_m), la temperatura máxima de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f), y el % de cristalinidad para muestras de polietileno calculado usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cristalinidad} = [(H_f(J/g))/(292 J/g)] \times 100$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura máxima de fusión se expresan a partir de la segunda curva de calentamiento. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de Exclusión a Alta Temperatura

El sistema de Cromatografía de Exclusión (GPC) consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, Mass) 150C de alta temperatura (otros instrumentos de GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial en el equipo (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La obtención de datos se lleva a cabo usando el programa Viscotek TriSEC, Version 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de cuatro canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Pueden usarse columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30 cm de longitud Shodex HT803 de 13 micrómetros o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de relleno con tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se opera a 140 °C y el compartimento de la columna se opera a 150 °C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente de cromatografía y el disolvente de preparación de muestras contiene 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se pulverizan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fija en 1 ml/minuto.

El ajuste de la columna de GPC se calibra experimentando con 21 patrones de poliestireno de estrecha distribución de peso molecular. El peso molecular (MW) de los patrones varía desde 580 hasta 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares. Las mezclas patrón se adquirieron de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos molecular iguales a o mayores de 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se experimentan primero en orden de componente de peso molecular mayor decreciente para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la siguiente Ecuación (como se describe en Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (según se indique), y B es igual a 1,0. Se sabe por los expertos en la técnica que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de calibración usando un patrón de polietileno. El uso de este procedimiento de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución de peso molecular (M_w/M_n), y estadísticas relacionadas (en general se refiere a resultados de GPC o cc-GPC convencionales), se define aquí como el procedimiento modificado de Williams and Ward.

RMN de ^{13}C

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm Norell 1001-7, y luego purgando en N_2 durante 2 horas. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido hasta 150°C usando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad. Los datos se recogieron usando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una sonda de alta temperatura Bruker Dual DUL CryoProbe. Los datos se adquirieron a 57-80 horas por fichero de datos, un retardo de repetición de impulso de 7,3 segundos (6 segundos de retardo + 1,3 segundos de tiempo de adquisición), ángulos de giro de 90 grados, y desacoplamiento con compuerta inversa con una temperatura de muestra de 120°C . Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de la inserción en el cargador de muestras de RMN calentado (125°C) y se dejaron equilibrar térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. El número de ramificación se calculó a partir de la integral de la región de pico a 32,7 ppm y su razón relativa del pico de LDPE puro.

Procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF)

El análisis de distribución de comonomero se lleva a cabo con Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)). Como disolvente se usa ortodichlorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). La preparación de muestras se realiza con un automuestreador a 160°C durante 2 horas agitando a 4 mg/ml (a no ser que se especifique otro). El volumen de inyección es 300 μl . El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 110°C hasta 30°C , el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30°C hasta 140°C . El caudal durante la cristalización está en 0,052 ml/min. El caudal durante la elución está en 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

La columna de CEF se rellena por Dow Chemical Company con perlas de vidrio a $125\ \mu\text{m} \pm 6\%$ (MO-SCI Specialty Products) con tubo flexible inoxidable de 3,175 mm (1/8 pulgada). Las perlas de vidrio se lavan al ácido por MO-SCI Specialty con el requisito de Dow Chemical Company. El volumen de columna es 2,06 ml. La calibración de la temperatura de columna se lleva a cabo usando una mezcla de polietileno lineal material de referencia patrón NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosane (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal NIST 1475a tiene una temperatura máxima a $101,0^\circ\text{C}$, y Eicosane tiene una temperatura máxima de $30,0^\circ\text{C}$. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, puro, $\geq 97,0\%$, 1 mg/ml). Se obtiene una separación basal de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (desde $35,0$ hasta $67,0^\circ\text{C}$) al área de NIST 1475a desde $67,0$ hasta $110,0^\circ\text{C}$ es 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de $35,0^\circ\text{C}$ es $<1,8\%$ en peso. La resolución de la columna CEF se define en la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máxima NIST 1475a} - \text{Temperatura máxima hexacontano}}{\text{Ancho a media altura de NIST 1475a} + \text{Ancho a media altura hexacontano}}$$

donde la resolución de la columna es 6,0.

Procedimiento de medición de la viscosidad de cizalla cero por fluencia

Las viscosidades de cizalla cero se obtienen por pruebas de fluencia que se llevaron a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C . El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero las fijaciones. A la temperatura de prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja llegar al equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se hace bajar entonces hasta 50 μm por encima de la separación de prueba deseada (1,5 mm). Se recorta todo el material superfluo y la placa superior se hace bajar hasta la separación deseada. Se realizan mediciones bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 ml/min. Se ajusta el tiempo de fluencia por defecto durante 2 horas.

Se aplica una deformación en cizalla baja constante de 20 Pa para todas las muestras para garantizar que la velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de deformación en cizalla en estado estacionario resultantes están en el intervalo de

- 10⁻³ a 10⁻⁴ s⁻¹ para todas las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10% de la ventana de tiempo de la representación de log (J(t)) vs. log(t), donde J(t) es el cumplimiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, luego se detiene la prueba de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio en un período de 2 horas. La velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10% de la ventana de la curva de ε vs. t, donde ε es la deformación. La viscosidad de cizalla cero se determina a partir de la razón del esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario.
- 5
- 10 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante la prueba de fluencia, se lleva a cabo una prueba de deformación en cizalla oscilatoria de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia en la misma probeta de muestra desde 0,1 a 100 rad/s. Los valores de viscosidad compleja de las dos pruebas se comparan. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor de 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante la prueba de fluencia, y se descarta el resultado.
- 15 La **Razón de Viscosidad de cizalla cero** (ZSVR) se define como la razón de la viscosidad de cizalla cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal a peso molecular promedio en peso (Mw-gpc) equivalente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{OB}}{\eta_{OL}} = \frac{\eta_{OB}}{2,29 * 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

- El valor de ZSV se obtiene a partir de la prueba de fluencia a 190 °C mediante el procedimiento descrito antes. El valor de Mw-gpc se determina por el procedimiento de GPC convencional. La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Puede encontrarse una descripción para la relación ZSV-Mw en ANTEC proceeding: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66ª 887-891.
- 20
- 25

Procedimiento de RMN de ¹H

- Se añaden 3,26 g de solución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con 0,001M de Cr³⁺. La solución en el tubo se purga con N₂ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente durante una noche para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110 °C con agitación. Las muestras están exentas de aditivos que puedan contribuir a insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como erucamida.
- 30

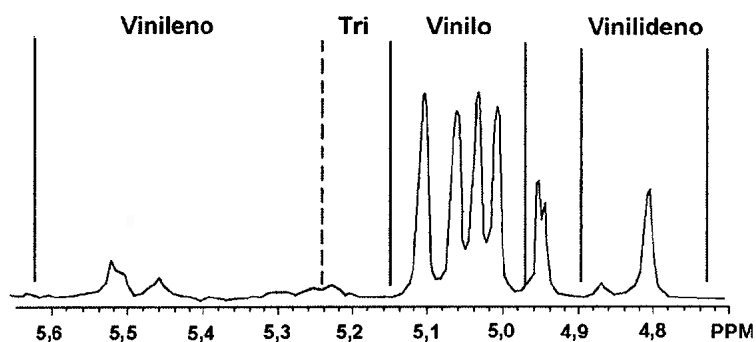
La RMN de ¹H se ejecuta con una criosonda de 10 mm a 120 °C en un espectrómetro Bruker AVANCE a 400 MHz.

Se realizan dos experimentos para obtener la insaturación: los experimentos de control y de doble presaturación.

- 35 Para el experimento control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz, se corrigió el valor basal desde 7 a -2 ppm. La señal del ¹H residual de TCE se ajusta a 100, la integral I_{total} desde -0,5 hasta 3 ppm se usa como la señal del polímero completo en el experimento control. El número de grupos CH₂, NCH₂, en el polímero se calcula como sigue:

$$NCH_2 = I_{total} / 2$$

- 40 Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz, se corrigió el valor basal desde 6,6 a 4,5 ppm. La señal de ¹H residual de TCE se ajusta a 100, las integrales correspondientes para insaturaciones (I_{vinileno}, I_{trissustituido}, I_{vinilo} e I_{vinilideno}) se integraron en base a la región mostrada en el gráfico siguiente



Se calcula el número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}} / 2$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}$$

5

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}} / 2$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}} / 2$$

Las unidades de insaturación/ 1.000.000 carbonos se calculan como sigue:

$$N_{\text{vinileno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinileno}} / NCH_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituido}} / 1.000.000C = (N_{\text{trisustituido}} / NCH_2) * 1.000.000$$

10

$$N_{\text{vinilo}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinilo}} / NCH_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilideno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinilideno}} / NCH_2) * 1.000.000$$

El requisito para el análisis por RMN de insaturaciones incluye: nivel de cuantificación es $0,47 \pm 0,02 / 1.000.000$ carbonos para Vd2 con 200 barridos (menos de 1 hora de adquisición de datos incluyendo el tiempo para ejecutar el experimento control) con 3,9% en peso de muestra (para la estructura Vd2, véase Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de 10 mm de alta temperatura. El nivel de cuantificación se define como la relación señal a ruido de 10.

15

La referencia de desplazamiento químico se ajusta a 6,0 ppm para la señal de 1H a partir de protón residual de TCT-d2. El control se ejecuta con pulsos de ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se ejecuta con una secuencia de pulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 1 s, D13 13s. La secuencia de pulsos modificada para la insaturación son espectrómetro Bruker AVANCE a 400 MHz se muestra a continuación:

20

```

pclprf2_zz
prosol relations=<lcnmr>
#include<Avance.Incl>

"d12=20u"
"d11=tu"

1ze
d12pl21:ft
2 30m
d13
d12 pl9:ft
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 p11:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc#0 to 2 F0(zd)
exit

ph 1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph 29=0
ph 31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

Condiciones de prueba de películas

En las películas producidas se miden las siguientes propiedades físicas:

- 5 • **Turbidez total:** Las muestras medidas para la turbidez total se toman y preparan conforme a la norma ASTM D 1746. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para las pruebas.
- **Brillo a 45°:** Norma ASTM D-2457.
- **Módulo secante al 1 % - MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal):** Norma ASTM D-882.
- **Resistencia al desgarramiento Elmendorf MD y CD:** Norma ASTM D-1922
- 10 • **Resistencia al impacto por dardo:** Norma ASTM D-1709, Procedimiento A
- **Resistencia a la perforación:** La resistencia a la perforación se mide en un Instron Modelo 4201 con Sintech Testworks Software Version 3.10. El tamaño de la probeta de muestra es de 6" x 6" y se realizan 4 mediciones para determinar un valor de perforación medio. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado según normas ASTM. Se usa una célula de carga de 45,4 kg (100 lb) con un soporte de muestras redondo de 77,41 cm² (12,56 pulgadas cuadradas). La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (½ pulgada) de diámetro con una longitud de trayecto máxima de 19,5 cm (7,5 pulgadas). No hay distancia entre marcas; la sonda está tan cerca como sea posible de la muestra, pero sin tocarla. La velocidad del cabezal usada es de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto). El grosor se mide en el medio de la muestra. El grosor de la película, la distancia recorrida por el cabezal y la carga máxima se usan para determinar la perforación por el software. La sonda de perforación se limpia usando un "Kim-wipe" después de cada muestra.
- 15
- 20

Determinación de la máxima tasa de producción de la película soplada

- 25 Se recogen muestras de película a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada es 113,5 kg/h (250 lb/h) que es igual a una tasa de producción de 1,78 kg/h/cm (10 lb/h/pulgada) de circunferencia de la boquilla. Nótese que el diámetro de boquilla usado para las pruebas de tasa de producción máxima es una boquilla de 20,32 cm (8 pulgadas) de modo que para la velocidad controlada, como ejemplo, la conversión entre kg/h y kg/h/cm de circunferencia de boquilla se muestra en la Ecuación 3, tal ecuación puede usarse para otras velocidades, tales como la velocidad máxima, sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 3 por la velocidad convencional de 113,5 kg/h (250 lb/h) para determinar los kg/h/cm de circunferencia de boquilla.
- 30

ES 2 587 740 T3

$$\text{Lb/h/pulgada de circunferencia de boquilla} = (250 \text{ Lb/h}) / 8 * \pi = 10 \text{ (Ec. 3)*}$$

(Nota *1 lb/h/pulgada equivale a 0,178 kg/h/cm)

- 5 La velocidad máxima para una muestra dada se determina aumentando la tasa de producción hasta el punto en el que la estabilidad de la burbuja sea un factor limitante. El perfil de la extrusora se mantiene para ambas muestras (velocidad convencional y velocidad máxima), sin embargo, la temperatura del fundido es mayor para las muestras de velocidad máxima debido a la mayor velocidad de deformación en cizalla. La velocidad máxima se determina maximizando tanto el enfriamiento de la burbuja interno como el enfriamiento externo a través de un anillo de aire. La estabilidad de la burbuja máxima se determina tomando la burbuja hasta el punto en el que se observó una
- 10 cualquiera de las siguientes cosas (a) la burbuja no permanecería asentada en el anillo de aire (b) la burbuja comenzó a perder su forma (c) la burbuja comenzó a inflarse y desinflarse o (d) la altura de la línea de escarchado se vuelve inestable. En ese punto la velocidad se reduce a aquella en la que la burbuja vuelve a asentarse en el anillo de aire al mismo tiempo que mantiene la forma de la burbuja y una altura de línea de escarchado estacionaria y luego se recoge una muestra. El enfriamiento de la burbuja se ajusta al ajustar el anillo de aire y mantener la burbuja. Esto se toma como la máxima tasa de producción mientras que se mantiene la estabilidad de la burbuja.
- 15 Se produjeron películas monocapa. El diámetro de boquilla es de 20,32 cm (8 pulgadas), la abertura de boquilla es de 0,178 cm (70 mils), la relación de soplado es de 2,5 y se usa enfriamiento interno de la burbuja.

REIVINDICACIONES

- 1.** Una composición mezcla de polietileno adecuada para película soplada que comprende el producto de mezcla en estado fundido de:
- 5 desde 0,5 hasta 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 hasta 0,935 g/cm³, y un índice de fluidez (I₂) en el intervalo de más de 0,8 hasta menos de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de desde 6 hasta 10;
- 90 por ciento en peso o más de una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende:
- menos de o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
- menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina;
- 10 donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,935 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 4,5, un índice de fluidez (I₂) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos de 3, insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por un millar de átomos de carbono presentes en la estructura principal de dicha composición, y una razón de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a menos de
- 15 2;
- opcionalmente un agente neutralizador a base de hidrotalcita;
- opcionalmente uno o más agentes de nucleación;
- y opcionalmente uno o más antioxidantes.
- 2.** La composición mezcla de polietileno adecuada para película soplada de la reivindicación 1, en la que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la tasa de producción se mejora al menos un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar.
- 3.** Una película soplada que comprende la composición mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
- 4.** Un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprenden la composición mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
- 25 **5.** Un dispositivo de envase que comprende:
- (a) uno o más sustratos; y
- (b) una o más capas que comprenden una o más películas sopladas que comprenden la composición mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
- 30 **6.** Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido por RMN de ¹³C, que indica la presencia de carbono C₃ de la ramificación C₅ en el componente LDPE.
- 7.** Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento relativo a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.
- 35 **8.** Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cuando dicha composición mezcla de polietileno se forma en una película mediante un proceso de película soplada, el brillo total se mejora en al menos un 10 por ciento relativo a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.
- 9.** Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cuando dicho polietileno de baja densidad tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1000 carbonos.

40

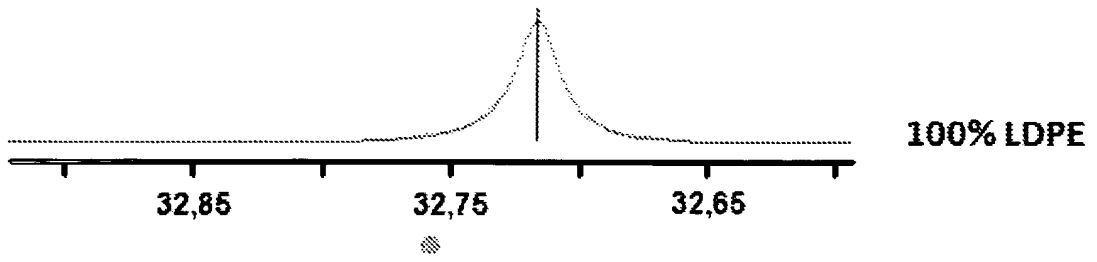


Figura 1