

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 513**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2013 PCT/EP2013/063202**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001288**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2013 E 13731746 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2864374**

54 Título: **Composición de película**

30 Prioridad:

26.06.2012 EP 12173654

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

03.11.2016

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins, 3
1180 Rolle, Vaud, CH**

72 Inventor/es:

CERMELLI, ISABELLE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 588 513 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de película

La presente invención se refiere a nuevas composiciones poliméricas de etileno y a películas elaboradas a partir de las mismas.

5 Las propiedades clave de las películas incluyen la resistencia al desgarramiento y la resistencia al impacto, y se sabe bien que estos dos parámetros generalmente tienen una correlación inversa, de manera que una mejora de uno de ellos viene acompañada por un deterioro del otro. Otra propiedad clave es la capacidad de procesamiento de la composición a partir de la cual se elaboran las películas, específicamente en términos de capacidad de extrusión y estabilidad de burbuja.

10 Se sabe cómo elaborar películas a partir de composiciones bimodales de polietileno, es decir composiciones que comprenden un componente de bajo peso molecular (BPM) y un componente de alto peso molecular (APM). La presencia de una fracción de menor peso molecular puede mejorar la capacidad de extrusión de la resina, mientras que la presencia de una fracción de mayor peso molecular garantiza buenas propiedades mecánicas y de resistencia en estado fundido. Sin embargo, las películas elaboradas a partir de resinas bimodales pueden tener una
15 apariencia inferior debido a la presencia de geles, lo que es indicativo de un menor grado de homogeneidad de la resina final.

El documento de los inventores WO 2006/018245 divulga composiciones de película de polietileno que tienen una relación particular entre el módulo G' de almacenamiento en estado fundido, medido en Pa y a una frecuencia
20 dinámica en la que el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, y la viscosidad dinámica del complejo η^*_{100} , medida en Pa.s a 100 rad/s. El módulo de almacenamiento G' (con un módulo de pérdida G'' de 3000 Pa), también se denomina como G' ($G'' = 3000$), que está enlazado al contenido de ramificación de cadena larga y la amplitud de distribución de peso molecular de la resina, afecta la elasticidad en estado fundido y la resistencia en estado fundido de una resina fundida durante la extrusión de película soplada; un valor mayor de G' corresponde a una mayor resistencia en estado fundido. Esto resulta deseable para el soplado de películas, ya que una alta resistencia en estado fundido
25 proporciona una mejor estabilidad de burbuja. Sin embargo, si G' es demasiado elevado, las propiedades mecánicas pueden verse afectadas de forma negativa. No se especifica un valor mínimo de G' en el documento WO 2006/018245, pero el valor más bajo ejemplificado es de 1810 Pa. Se proporcionan valores de resistencia al impacto y al desgarramiento para algunos de los Ejemplos en el documento WO 2006/018245, pero no existe divulgación que se refiera a una relación específica entre las dos.

30 El documento EP1712574A divulga una resina de polietileno para películas que se dice que tiene una mejor capacidad de procesamiento y propiedades mecánicas, en particular resistencia al impacto. Aunque se afirma simplemente que la resina tiene una densidad de 940 kg/m³ o más, todos los ejemplos tienen densidades en el intervalo de 945-947 kg/m³, ya que se sabe que la resistencia al impacto por caída de un dardo disminuye de forma brusca al aumentar la densidad (véase por ejemplo Ster van der Ven, "Polypropylene and other Polyolefins", Elsevier
35 Science Publishers, 1990, página 489). Sin embargo, se esperaría que la baja densidad ejemplificada en el documento EP 1712574A tuviera como resultado propiedades de barrera y de tracción inferiores y como resultado de una menor cristalinidad a menor densidad (AJ Peacock, Polyethylene Handbook 2000, página 132, 190).

Se ha encontrado una gama de composiciones poliméricas que es capaz de elaborar películas con un mejor equilibrio de propiedades mecánicas, en particular resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto en
40 combinación con una excelente capacidad de extrusión, resistencia en estado fundido, propiedades de tracción y de barrera.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una película formada a partir de una composición de polietileno que tiene una densidad de 948-956 kg/m³, un índice alto de fusión con carga HLMI de 7-15, un módulo G'
45 de almacenamiento en estado fundido a una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, G' ($G'' = 3000$) de 1400-1800 Pa, y un valor de Mz/G' ($G'' = 3000$) de al menos 900 Da/Pa, en donde Mz es el peso molecular promedio z . Preferiblemente, la película tiene una relación entre resistencia al desgarramiento en dirección transversal de una película de 15 μm (T_{TD} , expresada en g/25 μm) y una resistencia al impacto por caída de un dardo de una película de 15 μm (I , expresada en g) representada por $T_{TD} > 62000/I$.

Los inventores han encontrado que dentro de un intervalo dado para G' ($G'' = 3000$), la relación $Mz/[G' (G'' = 3000)]$
50 es una buena medida de la idoneidad de una composición de polietileno para aplicaciones de película, y en particular de su idoneidad para producir películas finas con buenas propiedades mecánicas. En particular un valor de Mz elevado, que conduce a una relación de $Mz/G' (G'' = 3000)$ elevada, es deseable para lograr un buen equilibrio de resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto, al mismo tiempo que proporciona una composición que tiene buenas propiedades para uso en el proceso de soplado de la película en términos de capacidad de extrusión y
55 resistencia en estado fundido así como también límite de elasticidad. Sin querer restringirse a ninguna teoría en

particular, se cree que un valor dado de G' , un valor elevado de Mz y la consiguiente relación elevada de Mz/G' ($G'' = 3000$) es indicativo de la formación de un gran número de moléculas de unión durante el proceso de cristalización, que es responsable de un buen equilibrio de resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto. La medición de Mz , G' y G'' se describe a continuación en relación con los Ejemplos.

- 5 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una película formada a partir de una composición de polietileno que tienen una densidad de 948-956 kg/m³, un HLMI de 71-5 y un módulo G' de almacenamiento en estado fundido a una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida $G'' = 3000$ Pa, G' ($G'' = 3000$) de 1400-1800 Pa, teniendo dicha película una relación entre resistencia al desgarramiento en la dirección transversal de una película de 15 μm (T_{TD} , expresada en g/25 μm) y una resistencia al impacto por caída de un dardo de una película de 15 μm (I , expresada en g) representada por $T_{TD} > 62000/I$. Preferiblemente, la película tiene un valor de Mz/G' ($G'' = 3000$) de al menos 900 Da/Pa, en donde Mz es el peso molecular promedio z .

15 La resistencia al impacto caracteriza el comportamiento de un material bajo una carga específica (impacto). El ensayo de caída de un dardo se aplica específicamente a películas: se deja caer un dardo que cae en forma libre de un peso y geometría específicos sobre una película desde una altura especificada. Todos los valores de caída del dardo se miden de acuerdo con el Método A d la norma ASTM D1709, y todos los valores citados en la presente memoria son sobre una película de 15 μm .

Para evitar dudas, todas las propiedades de las películas divulgadas y reivindicadas en la presente memoria se miden sobre películas que han sido sopladadas al tiempo que eran enfriadas externamente por medio de una corriente de aire que tenía una temperatura entre 15 y 25 °C.

- 20 La resistencia al desgarramiento caracteriza la resistencia al desgarramiento de una película en una dirección particular, ya sea en la dirección de la máquina (MD - la dirección de estiramiento) o en dirección transversal TD. La Resistencia al Desgarramiento de Elmendorf es la resistencia al desgarramiento medida de acuerdo con la norma ASTM D 1922 sobre una película de 15 μm y se expresa en g/25 μm . Se ha encontrado que las composiciones de la presente invención tienen una resistencia al desgarramiento TD particularmente buena para una resistencia al impacto dada, tal y como se mide por medio del ensayo de caída del dardo.

Todas las características preferidas descritas a continuación se refieren a ambos aspectos de la invención.

La composición de polietileno a partir de la cual se elabora preferiblemente la película, tiene un módulo G' ($G'' = 3000$) de almacenamiento en estado fundido de 1450 a 1750, lo más preferiblemente de 1500 a 1700.

- 30 El HLMI de la composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película es preferiblemente de 8 a 14, y lo más preferiblemente de 8 a 13.

El índice de flujo en estado fundido MI_5 de la composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película está preferiblemente entre 0,2 g/10 min y 0,5 g/10 min, más preferiblemente entre 0,25 y 0,45 g/10 min y lo más preferiblemente entre 0,25 y 0,4 g/10 min.

- 35 La relación de HLMI con respecto a índice de flujo en estado fundido MI_5 ($HLMI/MI_5$) de la composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película está preferiblemente entre 27 y 37, más preferiblemente entre 28 y 34.

Para los propósitos de la presente invención, los índices de flujo en estado fundido HLMI y MI_5 se miden de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C bajo cargas de 21,6 kg y 5 kg, respectivamente.

- 40 La distribución de peso molecular Mw/Mn de la composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película, de acuerdo a lo medido por medio de cromatografía de permeación en gel, está preferiblemente entre 28 y 38, más preferiblemente entre 30 y 36.

La composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película tiene preferiblemente un Mz/G' ($G'' = 3000$ Pa) de al menos 920 Da/Pa, lo más preferiblemente de al menos 930 Da/Pa.

- 45 Otro requisito de las composiciones de polietileno usadas para elaborar las películas es una buena capacidad de extrusión, que puede ser representada por medio de la viscosidad dinámica del complejo. La magnitud de la viscosidad dinámica del complejo a una frecuencia de oscilación aplicada ω de 100 rad/s, η^*_{100} , que está ligada al peso molecular del polímero, es la viscosidad con tasas de cizalladura del orden que normalmente se experimenta durante los procesos de extrusión. Afecta al consumo de energía del motor de la extrusora, la generación de presión en estado fundido en la boquilla etc.; es deseable un η^*_{100} bajo. La composición usada en la invención preferiblemente tiene una viscosidad dinámica del complejo η^*_{100} por debajo de 2400 Pa.s, más preferiblemente por
- 50 debajo de 2300 Pa.s.

La composición de polietileno tiene preferiblemente una densidad de 949 a 955 kg/m³ y lo más particularmente de 950 a 953 kg/m³.

En una realización preferida, la composición de polietileno tiene una densidad entre 950 y 953 kg/m³ y un HLMI entre 8 y 13 g/10 min.

- 5 En una realización preferida, la composición de polietileno a partir de la cual se elabora la película es una composición de polietileno multimodal que comprende de 40 a 60 % en peso de un polímero de etileno (A) que tiene una densidad de al menos 965 kg/m³, y de 60 a 40% en peso de un polímero de etileno (B) que tiene una densidad de 910 a 945 kg/m³.

10 La composición de polietileno puede comprender opcionalmente además una pequeña fracción de prepolimerización en una cantidad del 10% en peso o menos con base en el polietileno total. Alternativa o adicionalmente puede comprender además una fracción de polímero de peso molecular muy elevado, que tiene un peso molecular más elevado que el polímero de peso molecular elevado anteriormente mencionado, en una cantidad de un 10% en peso o menos, con base en el polietileno total.

15 Generalmente, se prefiere que la proporción en peso de polímero (A) con respecto al polímero (B) en la composición de polietileno está entre 47:53 y 55:45, más preferiblemente entre 48:52 y 53:47, independientemente de la presencia o bien de cualesquiera fracciones de polietileno adicionales.

20 La composición de polietileno de la invención es multimodal, ya que comprende al menos dos componentes de polietileno. Preferiblemente, es bimodal, lo que significa que contiene cantidades significativas de únicamente dos componentes de polietileno. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción en peso del polímero en función de su peso molecular, de un polietileno multimodal mostrará dos o más máximos, o al menos presenta un ancho diferente, en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de múltiples etapas que utiliza reactores acoplados en serie con diferentes condiciones en cada reactor, cada una de las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrá su propia distribución de peso molecular y de peso molecular promedio en peso. La curva de distribución de peso molecular de dicho polímero comprende la suma de las curvas individuales de las fracciones, que típicamente produce una curva para el polímero multimodal que tiene un pico sustancialmente único o dos más máximos distintos. Un "pico sustancialmente único" puede no seguir una distribución Gaussiana, puede ser más ancho de lo que indicaría una distribución Gaussiana, o tener un pico más plano que una distribución Gaussiana. Algunos picos sustancialmente únicos pueden tener una cola a cualquier lado del pico. En algunas realizaciones, es posible resolver matemáticamente un "pico sustancialmente individual" en una curva de distribución de peso molecular en dos o más componentes por diversos métodos.

Se prefiere particularmente que el polímero de etileno (A) sea un homopolímero, y que el polímero de etileno (B) sea un copolímero de etileno y una olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono.

35 La cantidad de polímero (A) presente en la composición está preferiblemente entre un 47% en peso y un 55% en peso, con base en el polietileno total, más preferiblemente entre un 48% en peso y un 53% en peso. La cantidad de polímero (B) presente en la composición está preferiblemente entre un 45% en peso y un 53% en peso, más preferiblemente entre un 47% en peso y un 52% en peso. Estas cantidades corresponden a la proporción en peso de (A) con respecto a (B) en el caso en que éstas sean las únicas dos fracciones de polietileno presentes en la composición. Sin embargo, como se describió previamente, opcionalmente pueden estar presentes otras fracciones de polietileno en la composición: cuando las cantidades de polímero (A) y polímero (B) son 47-55% en peso y 45-53% en peso, respectivamente, es preferible que la cantidad máxima de cualquier prepolímero, como se describió previamente, sea de un 5% en peso, y la cantidad máxima de cualquier fracción de peso molecular muy elevado, como se describió previamente, sea de un 5% en peso.

45 Para los fines de la presente invención, se entiende que el término "homopolímero" denota un polímero de etileno compuesto esencialmente por unidades monoméricas derivadas de etileno y sustancialmente desprovisto de unidades monoméricas derivadas de otras olefinas. Puede contener cantidades en trazas de unidades derivadas de otras olefinas que están presentes como impurezas en las corrientes de alimentación o reciclaje del proceso de polimerización o que se llevan a cabo entre etapas en un proceso de múltiples etapas, pero debería contener menos de un 0,3% en moles, preferiblemente menos de un 0,2% en moles de unidades derivadas de otras olefinas. Se entiende que el término "copolímero de etileno y una olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono" denota un copolímero que comprende unidades monoméricas derivadas de etileno y unidades monoméricas derivadas de una olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, de al menos otra olefina alfa. La olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono se puede seleccionar entre monómeros olefinicamente insaturados que comprenden de 4 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3 y 4-metil-1-pentenos y 1-octeno. Las olefinas alfa preferidas son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y más particularmente 1-hexeno. La otra olefina alfa que también puede estar presente de forma adicional a la olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono

preferiblemente se selecciona entre monómeros olefínicamente insaturados que comprenden de 3 a 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 3 y 4-metil-1-pentenos, 1-hexeno y 1-octeno.

5 El contenido en el copolímero (B) de unidades monoméricas derivadas de olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono, en lo sucesivo denominado contenido de comonómero, es generalmente de al menos 1% en peso, en particular al menos 1,5 % en peso. El contenido de comonómero del copolímero (B) es usualmente como máximo de un 6% en peso, preferiblemente como máximo un 5% en peso. El contenido de comonómero en la composición total está preferiblemente en el intervalo de 0,5-3 % en peso.

10 Para los fines de la presente invención, se mide el contenido de olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono por medio de RMN ¹³C de acuerdo con el método descrito en J. C. Randall, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), páginas 201-317(1989), es decir, que el contenido de unidades derivadas de olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono se calcula a partir de las mediciones de las integrales de las líneas características de esa olefina alfa particular de 4 a 8 átomos de carbono, en comparación con la integral de la línea característica de las unidades derivadas de etileno (30 ppm). Se prefiere particularmente una composición compuesta esencialmente por unidades monoméricas derivadas de etileno y una olefina alfa individual de 4 a 8 átomos de carbono.

15 En el aspecto preferido de la invención, el polímero (A) tiene un MI₂ de 100 a 800, preferiblemente de 200 a 700. El intervalo más preferido de MI₂ para el polímero (A) es de 250 a 450 g/10 min. Para los fines de la presente invención, se define el índice de fluidez en estado fundido MI₂ de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 190 °C bajo una carga de 2,16 kg, aunque en los ejemplos a continuación se ha calculado a partir del valor medido usando una boquilla más pequeña de 8 mm de longitud /1,0 mm de diámetro interno.

20 La densidad del polímero (A) está preferiblemente entre 968 y 975 kg/m³, más preferiblemente entre 970 y 974 kg/m³.

La densidad del copolímero (B) está preferiblemente entre 920 y 940 kg/m³, más preferiblemente entre 925 y 935 kg/m³.

25 La relación de HLMI con respecto al índice en estado fundido MI₂ para el polímero (A) es preferiblemente de 20 a 40, más preferiblemente de 25 a 35.

La relación de HLMI con respecto al índice en estado fundido MI₅ para el polímero (A) es preferiblemente de 5 a 15, más preferiblemente de 8 a 13.

30 La relación de HLMI con respecto al índice en estado fundido MI₂ para el polímero (B) es preferiblemente de 20 a 40, más preferiblemente de 25 a 35.

La relación de HLMI con respecto a índice en estado fundido MI₅ para el polímero (B) es preferiblemente de 5 a 15, más preferiblemente de 8 a 13.

35 Si los polímeros (A) y (B) se elaboran por separado y posteriormente se mezclan, es posible medir directamente el índice en estado fundido, la densidad y el contenido de comonómero de ambos polímeros. Sin embargo, si el polímero multimodal se elabora en un proceso de múltiples etapas en el cual se elabora un polímero antes que el otro, y posteriormente se elabora el segundo polímero en presencia del primer polímero, entonces no se pueden medir el índice en estado fundido, la densidad y el contenido de comonómero del segundo polímero, y en lugar de eso, para los fines de la presente invención, se definen como se muestra a continuación. Las definiciones siguientes también aplicarían a un tercer polímero o uno posterior (si estuviera presente) que se elabora en presencia de los dos primeros polímeros.

40 Todos los índices en estado fundido tales como HLMI y MI₂ del segundo (o tercero o posterior) polímero se definen como el valor medido directamente para el segundo (o tercero o posterior) polímero cuando se elaboran por separado bajo las mismas condiciones de polimerización usadas para la elaboración de la composición multimodal. En otras palabras, el segundo polímero (o tercero o posterior) se elabora por separado usando el mismo catalizador y bajo las mismas condiciones de polimerización que las empleadas en el segundo reactor (o tercero o sucesivo) de la polimerización multimodal, y posteriormente se mide su índice en estado fundido.

45 La densidad del segundo (o tercero o posterior) polímero se define como la calculada a partir de la relación:

$$\text{densidad (composición)} = \sum_1^n x_n \cdot d_n$$

Las composiciones usadas en las películas de la invención son preferiblemente no reticuladas.

5 La composición de polietileno preferida usada en las películas de la invención se puede producir por medio de cualquiera de los métodos conocidos en la técnica, tales como mezcla mecánica de polímeros (A) y (B) y opcionalmente otros polietilenos, formación *in situ* de los polímeros (A) y (B) en presencia de un "sistema de catalizador múltiple" y formación de los polímeros (A) y (B) en un proceso de múltiples etapas. La mezcla se puede llevar a cabo en cualquier aparato convencional de mezcla.

10 Por un "sistema de catalizador múltiple" se entiende una composición, mezcla o sistema que incluye al menos dos compuestos catalizadores diferentes, que tiene cada uno el mismo grupo metálico o uno diferente, incluyendo un "catalizador dual", por ejemplo, un catalizador bimetálico. El uso de un sistema de catalizador múltiple permite la elaboración de un producto multimodal en un solo reactor. Cada compuesto catalizador diferente del sistema de catalizador múltiple puede descansar sobre una partícula de soporte individual, en cuyo caso se considera que el catalizador dual (bimetálico) es un catalizador soportado. Sin embargo, el término catalizador bimetálico también incluye en forma amplia un sistema o mezcla en el que uno de los catalizadores reposa sobre un grupo de partículas de soporte, y el otro catalizador reposa sobre otro grupo de partículas de soporte. Preferiblemente, en este último caso, se introducen los dos catalizadores soportados en un solo reactor, ya sea de forma simultánea o secuencial, y se lleva a cabo la polimerización en presencia del sistema de catalizador bimetálico, es decir, los dos grupos de catalizadores soportados. Alternativamente, el sistema de catalizador múltiple incluye una mezcla de catalizadores no soportados en forma de suspensión. Se puede usar un catalizador para producir el componente de alto peso molecular, y se puede usar el otro catalizador para producir el componente de bajo peso molecular. El catalizador que produce el componente de bajo peso molecular es usualmente más sensible frente a los reactivos de terminación de cadena, tales como hidrógeno, que el catalizador de alto peso molecular.

25 Sin embargo, la composición de polietileno de la invención se obtiene preferiblemente por medio de polimerización de etileno en múltiples etapas, normalmente usando una serie de reactores. Un proceso de múltiples etapas es un proceso de polimerización en el que se produce un polímero que comprende dos o más fracciones por medio de la producción de al menos dos fracciones poliméricas en etapas de reacción por separado, normalmente con condiciones de reacción diferentes en cada etapa, en presencia del producto de reacción de la etapa anterior. Las reacciones de polimerización usadas en cada etapa pueden implicar reacciones convencionales de copolimerización y homopolimerización de etileno, por ejemplo, polimerizaciones en fase líquida, en suspensión, en fase gaseosa, usando reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores en fase gaseosa, reactores discontinuos, etc.

30 Es preferible que el polímero (A) se produzca en el primer reactor, y que el polímero (B) se produzca en un reactor posterior. Sin embargo, este orden puede invertirse. Si la composición multimodal incluye un prepolímero, éste se elabora en un reactor que precede al primer reactor. Es preferible que todos los reactores sean reactores en suspensión, en particular reactores de bucle en suspensión.

En un proceso de polimerización de múltiples etapas particularmente preferido:

en un primer reactor, se polimeriza etileno en suspensión en una primera mezcla que comprende un diluyente, hidrógeno, un catalizador basado en un metal de transición y un cocatalizador, para formar de 47 a 55% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homopolímero de etileno (A);

40 se extrae dicha primera mezcla de dicho reactor y se somete a una reducción bajo presión, para desgasificar al menos una parte del hidrógeno con el fin de formar una mezcla al menos parcialmente desgasificada, y al menos dicha mezcla parcialmente desgasificada, junto con etileno y una olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono y, opcionalmente, al menos otra olefina alfa, se introducen en un reactor posterior y se lleva a cabo allí la polimerización en suspensión con el fin de formar de 45 a 53% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero de etileno y olefina alfa de 4 a 8 átomos de carbono.

La invención también proporciona un proceso para obtener una película de polietileno, que comprende las etapas de polimerización de etileno y opcionalmente un comonomero, mezclar la composición de polietileno para dar lugar a la formación de pellas, y posteriormente convertir las pellas en una película. La etapa de polimerización de etileno, forma preferiblemente un polietileno multimodal.

50 El catalizador empleado en el proceso de polimerización para producir las composiciones de polietileno de la invención puede ser cualquier catalizador(es) adecuado(s) para preparar dichos polietilenos. Si el polietileno es multimodal, se prefiere que el mismo catalizador produzca tanto las fracciones de alto como de bajo peso molecular. Por ejemplo, el catalizador puede ser un catalizador de cromo, un catalizador Ziegler-Natta, o un catalizador de metaloceno. Preferiblemente, el catalizador es un catalizador de Ziegler-Natta.

En el caso de un catalizador de Ziegler-Natta, el catalizador usado comprende al menos un metal de transición. Metal de transición significa un metal de los grupos 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de Elementos (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75a edición, 1994-95). Preferiblemente, el metal de transición es titanio y/o circonio. Preferiblemente, se utiliza un catalizador que comprende no solo el metal de transición, sino también magnesio. Se han obtenido buenos resultados con catalizadores que comprenden:

- 5
- de 5 a 30%, preferiblemente de 6 a 23%, lo más preferiblemente de 8 a 16% en peso de un metal de transición,
 - de 0,5 a 20%, preferiblemente de 2 a 18%, lo más preferiblemente de 5 a 15% en peso de magnesio,
 - de 20 a 70%, preferiblemente de 30 a 65%, lo más preferiblemente de 40 a 60% en peso de halógeno, tal como cloro,
- 10
- de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,2 a 8%, lo más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso de aluminio;

consistiendo el equilibrio generalmente de elementos que surgen de productos usados para la fabricación, tales como carbono, hidrógeno y oxígeno. Estos catalizadores se obtienen preferiblemente por medio de precipitación conjunta de al menos una composición de metal de transición y una composición de magnesio por medio de una composición halogenada de organoaluminio. Dichos catalizadores son conocidos, han sido descritos de forma notable en las patentes de los Estados Unidos Nos. 3.901.863, 4.294.220 y 4.617.360. Preferiblemente, se introduce el catalizador únicamente en el primer reactor de polimerización, es decir, no hay introducción de catalizador nuevo en el reactor de polimerización adicional. Generalmente se ajusta la cantidad de catalizador introducido en el primer reactor para obtener así una cantidad de al menos 0,5 mg de metal de transición por litro de diluyente. La cantidad de catalizador normalmente no supera los 100 mg de metal de transición por litro de diluyente.

- 15
- 20
- 25
- Los catalizadores particularmente preferidos contienen de 5 a 30% en peso de metal de transición, de 0,5 a 20% en peso de magnesio, de 20 a 70% en peso de cloro y de 0,1 a 10% en peso de aluminio, y tienen un contenido residual de radicales orgánicos en el catalizador precipitado de menos de un 35% en peso. Estos catalizadores también se obtienen por medio de precipitación conjunta de al menos un compuesto de metal de transición y un compuesto de magnesio por medio de un compuesto de organoaluminio halogenado, pero con una relación de metal de transición con respecto a magnesio de no más de aproximadamente 1:1. Opcionalmente pueden comprender además un donante de electrones. Se describen con más detalle en el documento de los inventores EP 703247B. Los catalizadores más preferidos tienen la siguiente composición:

Metal de transición de 8 a 16% en peso.

Contenido de magnesio de 5 a 15% en peso.

- 30
- Contenido de cloro de 40 a 60% en peso.

Contenido de aluminio de menos de 5% en peso.

Contenido orgánico residual de menos de 35% en peso.

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

- 35
- El cocatalizador usado en el proceso es preferiblemente un compuesto de organoaluminio. Se prefieren los compuestos de organoaluminio no halogenados de fórmula AlR_3 , en los que R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Se prefieren de forma particular trietilaluminio y triisobutilaluminio.

- 40
- En el proceso de polimerización de múltiples etapas particularmente preferido descrito anteriormente para producir la composición de la invención, se prefiere utilizar un catalizador de Ziegler-Natta. En tal caso, la temperatura de polimerización es generalmente de 20 a 130 °C, preferiblemente de 60 a 115 °C, y más preferiblemente de 75 °C a 110 °C. La presión total a la cual se efectúa el proceso es en general de 0,1 MPa a 10 MPa. En el primer reactor de polimerización, preferiblemente la presión total es de al menos 2,5 MPa. Preferiblemente, no excede de 5 MPa. En el reactor de polimerización adicional, la presión total es preferiblemente de al menos 1,3 MPa. Preferiblemente, no excede de 4,3 MPa.

- 45
- El período de polimerización en el primer reactor y en el reactor adicional es en general de al menos 20 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos. Usualmente no supera las 5 horas, preferiblemente no supera las 3 horas.

En este proceso particularmente preferido, se recoge una suspensión que comprende la resina de la invención a la salida del reactor de polimerización. La composición se puede separar de la suspensión por cualquier medio

conocido. Usualmente, se somete la suspensión a una expansión a presión (expansión final) para eliminar el diluyente, el etileno, la olefina alfa y cualquier cantidad de hidrógeno procedente de la composición.

5 Usualmente, las composiciones de la invención se mezclan para formar pellas que opcionalmente se pueden usar luego en la fabricación de películas. Las condiciones de mezcla y el equipo son bien conocidos por parte de los expertos en la técnica. Opcionalmente, se pueden preparar las películas a partir de las composiciones que se han reticulado durante la mezcla: sin embargo, es preferible que las composiciones de la invención y las películas formadas a partir de las mismas, así como las películas de la invención, no estén reticuladas.

10 Las composiciones elaboradas de acuerdo con la invención se pueden mezclar con aditivos usuales de procesamiento para poliolefinas, tales como estabilizadores (agentes antioxidantes y/o agentes anti-UV), agentes antiestáticos y auxiliares de procesamiento, así como pigmentos.

Los Ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención, junto con las Figuras 1 y 2 de los dibujos. La Figura 2 muestra la relación de los Ejemplos con respecto a las ecuaciones que se refieren a I y T_{TD} como se especifica en un aspecto de la invención.

Ejemplos

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

Índices en estado fundido

20 Se determinan los índices en estado fundido de acuerdo con la norma ISO1133 y se indican en g/10 min. Para los polietilenos, se aplica una temperatura de 190 °C. Se determina Ml_2 con una carga de 2,16 kg, se determina Ml_5 con una carga de 5 kg y se determina HLMI con una carga de 21,6 kg.

Densidad

Se midió la densidad del polietileno de acuerdo con la norma ISO 1183-1 (Método A) y se preparó la placa de muestra de acuerdo con la norma ASTM D4703 (Condición C) que se enfrió a presión a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min desde 190 °C hasta 40 °C.

25 Análisis reológico dinámico

30 Se llevaron a cabo las mediciones reológicas dinámicas, de acuerdo con la norma ASTM D4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro estaba térmicamente estable a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión y estabilizada de forma apropiada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. Posteriormente, se cierran las placas con una fuerza normal positiva registrada sobre el medidor con el fin de garantizar un buen contacto. Aproximadamente luego de 5 minutos a 190 °C, se comprimieron ligeramente las placas y se recortó el polímero sobrante en la circunferencia de las placas. Se permitieron 10 minutos adicionales para alcanzar la estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuyera de nuevo hasta cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo una vez que las muestras se han equilibrado a 190 °C durante 35 aproximadamente 15 minutos y se corren bajo una atmósfera completa de recubrimiento de nitrógeno.

40 Inicialmente se llevan a cabo dos experimentos de barrido de tensión (SS) a 190 °C para determinar la tensión viscoelástica lineal que generaría una señal de esfuerzo de torsión mayor al 10% de la escala inferior del transductor, en todo el intervalo de frecuencia completo (por ejemplo, 0,01 a 100 rad/s). Se lleva a cabo el primer experimento SS con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s. Este ensayo se usa para determinar la sensibilidad de la tensión de deformación a baja frecuencia. Se lleva a cabo el segundo experimento SS con una frecuencia aplicada elevada de 100 rad/s. Esto es para garantizar que la tensión aplicada seleccionada se encuentre dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales en el polímero durante el ensayo. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia aplicada baja de 0,1 rad/s a la tensión seleccionada (como la determinada por medio de los 45 experimentos SS) para comprobar la estabilidad de la muestra durante el ensayo.

Medición del módulo elástico en estado de fusión G' ($G'' = 3000$)

Posteriormente, se llevó a cabo el experimento de barrido de frecuencia (FS) a 190 °C usando el nivel de tensión seleccionado apropiadamente anteriormente entre el intervalo de frecuencias dinámicas de 10^{-2} a 100 rad/s, bajo atmósfera de nitrógeno. Los datos reológicos dinámicos así medidos fueron luego analizados usando un software de

reómetro (a saber, Rheometrics RHIOS V4.4 o el software Orchestrator) para determinar el módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 3000$) a un valor del módulo de viscosidad de referencia en estado fundido (G'') de $G'' = 3000$ Pa. Si fuera necesario, se obtuvieron los valores por medio de interpolación entre los puntos de datos disponibles usando el software Rheometrics.

- 5 El término "módulo de almacenamiento", $G'(\omega)$, también conocido como "módulo elástico" que es una función de la frecuencia oscilante aplicada, ω , se define como la tensión en fase con la tensión de una deformación sinusoidal dividido entre la tensión; mientras que el término "módulo viscoso", $G''(\omega)$, también conocido como "módulo de pérdida", que también es una función de la frecuencia oscilante aplicada, ω , se define como la tensión 90 grados fuera de fase con la tensión dividido por la tensión. Ambos módulos, y los otros parámetros reológicos dinámicos, viscoelásticos lineales, se bien conocidos por parte del experto en la técnica, por ejemplo, como lo discute G. Marin en "Oscillatory Rheometry", capítulo 10 del libro Rheological Measurement, editado por A.A. Collyer y D.W. Clegg, Elsevier, 1988.

Resistencia al desgarramiento de Elmendorf

- 15 La resistencia al desgarramiento de Elmendorf es la resistencia al desgarramiento medida de acuerdo con la norma ASTM D1922; MD indica la medición en la dirección longitudinal (máquina) de la película, TD indica la medición en la dirección transversal de la película. Los valores se han expresado en g/25 μm .

Resistencia al impacto

DDT = Ensayo de caída de dardo, resistencia a la impacto medida sobre películas de 15 μm de espesor, de acuerdo con la norma ASTM D1709 Método A. Los valores se han expresado en g.

- 20 Análisis de cromatografía de permeación en gel para la determinación de distribución del peso molecular

25 La distribución del peso molecular aparente y los promedios asociados, no corregidos para la ramificación de cadena larga, se determinaron por cromatografía de permeación en gel (o de exclusión por tamaño) de acuerdo con las normas ISO 16014-1, ISO 16014-2 y 16014-4, usando un PL 220 de Polymer Laboratories con 4 columnas WATERS STYRAGEL HMW 6E de 30 cm de longitud y 1 columna de protección Waters Styragel de 4,6 x 30 mm y un detector de refractómetro diferencial.

El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 150 °C, estabilizado con BHT, con una concentración de 0,2 g/litro. Se prepararon disoluciones poliméricas con una concentración de 0,8 g/litro a 160 °C durante una hora con agitación únicamente en los últimos 30 minutos. Se ajustó el volumen de inyección nominal en 400 μl y la velocidad de flujo nominal fue de 1 ml/min.

- 30 Se llevó a cabo una calibración relativa usando 13 patrones de poliestireno lineales de peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso molecular
1	7.520.000
2	4.290.000
3	2.630.000
4	1.270.000
5	706.000
6	355.000
7	190.000
8	114.000
9	43.700
10	18.600
11	10.900
12	6.520
13	2.950

Se registró el volumen de elución, V , para cada uno de los estándares de PS. Posteriormente, se convirtió el peso molecular de PS en un equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink:

- 35 $k_{PS} = 1,21 \cdot 10^{-4}$ dl g⁻¹ a $_{PS} = 0,707$, $k_{PE} = 3,92 \cdot 10^{-4}$ dl g⁻¹, $\alpha_{PE} = 0,725$.

Posteriormente, se ajustó la curva de calibración $M_w P_p f(V)$ con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se hicieron con el software Empower 2 de Waters.

A) Catalizador

Se hizo reaccionar dietóxido de magnesio con tetrabutóxido de titanio durante 7 horas a 140 ± 5 °C en una cantidad tal que la proporción molar de titanio con respecto a magnesio fuera igual a 1. Posteriormente, se puso en contacto el producto de reacción así obtenido (alcoholato mezclado) con benzoato de etilo (EB) a temperatura ambiente durante al menos 6 horas y se diluyó en hexano para alcanzar una concentración de 0,4 mol de magnesio por litro, siendo la adición en una cantidad tal que la proporción molar de benzoato de etilo con respecto al dietóxido de magnesio fuera igual a 2. A continuación, se hizo reaccionar la mezcla de alcoholato mezclada y benzoato de etilo con dicloruro de isobutilo y aluminio (IBADIC), en dos etapas. Ambas etapas se realizaron a 45 °C. La cantidad de IBADIC introducida al final de la primera etapa correspondió a una proporción de IBADIC/Mg de 4,5 mol/mol. Se efectuó la eliminación parcial de los subproductos de cloración mediante decantación del sólido y remoción del líquido sobrenadante. La cantidad de IBADIC introducida al final de la segunda etapa de cloración correspondió a una proporción de IBADIC/Mg de 2,5 mol/mol. Tras la segunda etapa de cloración, se envejeció la suspensión a 60 °C durante 45 minutos, y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (menos de 35 °C). Posteriormente, se removieron los subproductos de reacción de la suspensión por medio de lavado del sólido con hexano grado polimerización. El catalizador así obtenido, recogido de la suspensión, contenía (% en peso):

Ti: 13; Cl: 51; Al: 2; Mg: 7. La concentración total de benzoatos en el catalizador era de aproximadamente 10% en peso.

B) Composición

Se llevó a cabo la fabricación de una composición que comprende polímeros de etileno en suspensión en isobutano en dos reactores de bucle con volúmenes de 200 L y 300 L, respectivamente, conectados en serie y separados por medio de un dispositivo que hace posible llevar a cabo la reducción de presión de forma continua.

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

A continuación, se transfirió el polvo de polímero a una extrusora de doble tornillo Werner and Pfeleiderer ZSK40 y se mezcló con el siguiente paquete de aditivos: 1000 ppm de estearato de calcio, 1000 ppm de estearato de cinc, 800 ppm de Irgafos 168, 800 ppm de Irganox 1076.

Las otras condiciones de polimerización se especifican en la Tabla 1. Las propiedades de las composiciones se presentan en la Tabla 2. Los ejemplos comparativos C3 y C4 se toman del documento WO 2006/018245 (ejemplo comparativo A y el ejemplo 7, respectivamente) y C7 se toma del documento EP I712574 (ejemplo 5). Los ejemplos comparativos C5 y C6 son resinas comercialmente disponibles (Hostalen GM9450F de LyondellBasell Industries y Thiazex 7000F de Bangkok Polyethylene PLC, respectivamente).

TABLA 1 - Condiciones de polimerización

Ejemplo	1	2
Reactor 1		
C2 (g/kg)	14,7	14,9
H2/C2 (mol/mol)	0,82	0,72
T(°C)	90	90
Tiempo de residencia (h)	1,54	1,60
Reactor 2		
C2 (g/kg)	17,9	9
C6/C2 (mol/mol)	0,47	1,58
H2/C2 (mol/mol)	0,005	0,002
T(°C)	80	80
Tiempo de residencia (h)	1,30	1,32

TABLA 2 - Propiedades del polímero

Ejemplo	1	2	C3	C4	C5	C6	C7
Propiedades de la fracción A del polímero							
% en peso de A	50	50	45	45			
MI ₂ '(A) (g/10 min)	23,6	25,3	11,9	11,5			
MI ₂ (A) (g/10 min)*	378	405	190	184			
Densidad A (kg/m ³)	973,5	971	971	971			
Propiedades de la composición del polímero (después de la formación de las pellas)							
MI ₅ (g/10 min)	0,35	0,27	0,17	0,15	0,2	0,22	0,25
HLMI (g/10 min)	12	8,7	6	3,8	7,1	8,1	8,4
HLMI/MI ₅	34,3	32,2	35,3	25,3	35,5	36,8	33,6
Densidad (kg/m ³)	952,8	950	949	951	950,4	951,7	947
G' (G" = 3000 Pa)	1623	1631	1580	2335	1781	1712	
η* ₁₀₀ (Pa.s)	2180	2221	2730	2971	2345	2322	
Mn (kDa)	8,4	8,5	9,7		11,7	7,8	7,5
Mw (kDa)	268	292	326		282	281	335
Mz (kDa)	1525	1615	1783		1241	1517	
Mw/Mn	31,9	34,4	33,6		24,1	36,0	44,7
Mz/Mw	5,7	5,5	5,5		4,4	5,4	
Mz/ G' (G" = 3000)	940	990	1128		697	887	
* Se midió MI ₂ ' (A) de acuerdo con la norma ISO 1133 pero con un boquilla de 8 mm de longitud / 1,0 mm de diámetro interno en lugar de la boquilla convencional de 8 mm / 2,095 mm, ya que proporciona valores más bajos que son más fáciles de medir. Se calculó MI ₂ (A) usando la relación MI ₂ (A) = 16 MI ₂ ' (A).							

- 5 La Figura 1 muestra la relación entre Mz/G' (G" = 3000 Pa) y HLMI e ilustra la combinación superior de Mz/G' (propiedades mecánicas mejoradas) alto y HLMI relativamente alto (capacidad de extrusión mejorada) de los ejemplos de la invención. Debería observarse también que los Ejemplos de la invención tienen valores más bajos para la viscosidad del complejo con una tasa de cizalladura alta de 100 rad/s, tal como la medida en un reómetro dinámico (η*₁₀₀), que cualquiera de los Ejemplos comparativos.

C) Película

- 10 Las composiciones de los Ejemplos anteriores fueron sopladas a las películas en una línea Kiefel Rotex 40SA con la siguiente descripción:

Extrusora:

- Fabricante: KIEFEL Extrusion GmbH, Alemania
- Tipo: Rotex 40SA
- Potencia: 25 kW

15 Tornillo:

- Fabricante: KIEFEL Extrusion GmbH, Alemania
- Tipo: 24D estándar
- Diámetro (D): 40 mm
- Relación de Longitud (L) con respecto a Diámetro (D): 24/1

20 Velocidad:

- Máxima = 275 min⁻¹
- Estándar = 100 min⁻¹
- Potencia de salida a velocidad estándar = 32 kg h⁻¹.

Boquilla:

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

5 Las condiciones de extrusión fueron las siguientes:

Perfil de temperaturas de la extrusora (°C):

- Zona 1 del tornillo: 190°
- Zona 2: 200°
- Zona 3 de la boquilla: 200°

10 • Zona 4: 200°

- Zona 5: 210°

- Relleno del tamiz: tipo HD.

Potencia de salida:

- Velocidad del tornillo: 100 - 110 rpm

15 • Potencia de salida: 32 kg h⁻¹

Refrigeración externa con aire:

- Temperatura: 15 - 25 °C

Se acondicionaron las muestras de las películas elaboradas a partir de los ejemplos anteriores durante 48 horas a 20-25 °C antes de medir su resistencia impacto de caída de dardo y la resistencia al desgarramiento de Elmendorf.

20 En la Tabla 3 y en la Figura 2 se proporciona un resumen de las propiedades de la película, que demuestra el equilibrio mejorado de la resistencia al impacto y al desgarramiento TD de la presente invención. La línea recta representa la ecuación $T_{TD} > 62000/I$. El ejemplo comparativo C7 exhibe un equilibrio mejorado similar de las propiedades, pero esto se logra a una densidad que es más baja que la requerida por la presente invención, dando como resultado resinas con menor cristalinidad que la que cabría esperar por tener propiedades más pobres de tracción y de barrera.

25

Tabla 3 - Propiedades de la película

Ejemplo		1	2	C3*	C4	C5	C6	C7
Soplado: Relación de soplado = 4 : 1 - Altura del cuello = 5 x D - Espesor de la película = 15 µm								
Impacto I (g)	g		193			148		
Desgarramiento de Elmendorf MD T _{MD}	g/25 µm		16			14		
Desgarramiento de Elmendorf TD T _{TD}	g/25 µm		390			154		
Relación de desgarramiento (= TD/MD)	-		24.4			11		
Soplado: Relación de soplado = 4 : 1 - Altura del cuello = 7 x D - Espesor de la película = 15 µm								
Impacto I (g)	g	371	400			239	600	
Desgarramiento de Elmendorf MD T _{MD}	g/25 µm	26	21.6			23	45	
Desgarramiento de Elmendorf TD T _{TD}	g/25 µm	201	257			76	87	
Relación de desgarramiento (= TD/MD)	-	7.7	11.9			3.3	1.9	
Soplado: Relación de soplado = 4 : 1 - Altura del cuello = 8 x D - Espesor de la película = 15 µm								
Impacto I (g)	g							380
Desgarramiento de Elmendorf MD T _{MD}	g/25 µm							20
Desgarramiento de Elmendorf TD T _{TD}	g/25 µm							250
Relación de desgarramiento (= TD/MD)	-							12.5

ES 2 588 513 T3

Ejemplo	1	2	C3*	C4	C5	C6	C7
Soplado: Relación de soplado = 5 : 1 - Altura del cuello = 5 x D - Espesor de la película = 15 µm							
Impacto I (g)	g				145	172	
Desgarramiento de Elmendorf MD T _{MD}	g/25 µm				14	18	
Desgarramiento de Elmendorf TD T _{TD}	g/25 µm				229	322	
Relación de desgarramiento (= TD/MD)	-				16.4	17.9	
Soplado: Relación de soplado = 5 : 1 - Altura del cuello = 8 x D - Espesor de la película = 15 µm							
Impacto I (g)	g			268	231	419	
Desgarramiento de Elmendorf MD T _{MD}	g/25 µm			115	30	22	
Desgarramiento de Elmendorf TD T _{TD}	g/25 µm			50	78	83	
Relación de desgarramiento (= TD/MD)	-			0.43	2.6	3.8	
* no fue posible obtener buena calidad de película con C3							

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película formada a partir de una composición de polietileno que tiene una densidad de 948-956 kg/m³, un índice en estado fundido con carga elevada HLMI de 7-15, un módulo de almacenamiento en estado fundido G' a una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 3000 Pa, G' (G'' = 3000) de 1400-1800 Pa, y un valor de Mz/G' (G'' = 3000) de al menos 900 Da/Pa, en donde Mz es el peso molecular promedio z.
2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una relación entre la resistencia al desgarramiento en la dirección transversal de una película de 15 µm (T_{TD} en g/25 µm) y una resistencia al impacto por caída de dardo de una película de 15 µm (I en g) representada por T_{TD} > 62000/I.
- 10 3. La película formada a partir de una composición de polietileno que tiene una densidad de 948-956 kg/m³, un HLMI de 7-15 y un módulo de almacenamiento en estado fundido G' a una frecuencia dinámica en donde el módulo de pérdida G'' = 3000 Pa, G' (G'' = 3000) de 1400-1800 Pa, teniendo dicha película una relación entre la resistencia al desgarramiento en la dirección transversal de una película de 15 µm (T_{TD}, expresada en g/25 µm) y una resistencia al impacto por caída de dardo de una película de 15 µm (I, expresada en g) representado por T_{TD} > 62000/I.
- 15 4. La película de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la composición de polietileno tiene un valor de Mz/G' (G'' = 3000) de al menos 900 Da/Pa, en donde Mz es el peso molecular promedio z.
5. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene un módulo de almacenamiento en estado fundido G' (G'' = 3000) de 1450 a 1750 Pa, preferiblemente de 1500 a 1700 Pa.
- 20 6. La película de acuerdo con cualquiera reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene un valor de Mz/ G'(G'' = 3000) de al menos 920 Da/Pa, preferiblemente al menos 930 Da/Pa, en donde Mz es el peso molecular promedio z.
7. La película de acuerdo con cualquiera reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja dinámica η*₁₀₀ por debajo de 2400 Pa.s, preferiblemente por debajo de 2300 Pa.s.
- 25 8. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene un índice de flujo en estado fundido MI₅ de entre 0,2 g/10 min y 0,5 g/10 min.
9. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 949 a 955 kg/m³.
- 30 10. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polietileno es una composición multimodal que comprende de 47 a 55% en peso de un polímero de etileno (A) que tiene una densidad de al menos 965 kg/m³, y de 45 a 53% en peso de un polímero de etileno (B) que tiene una densidad de 910 a 945 kg/m³.
- 35 11. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un valor de caída de dardo de más de 270, preferiblemente más de 310, cuando la película tiene un espesor de 15 µm y se somete a extrusión con un diámetro de boquilla de 100 mm, una abertura de boquilla de 1,2 mm, una relación de soplado BUR de 4, una altura de cuello de 7 x diámetro de boquilla y una velocidad de recolección de 30 m/min.
- 40 12. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una resistencia al desgarramiento de Elmendorf en la dirección transversal (TD) de al menos 150 g/25 µm, preferiblemente de al menos 170 g/25 µm, cuando la película tiene un espesor de 15 µm y se somete a extrusión con un diámetro de boquilla de 100 mm, una abertura de boquilla de 1,2 mm, una relación de soplado BUR de 4, una altura de cuello de 7 x diámetro de boquilla y una velocidad de recolección de 30 m/min.
- 45 13. La película de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una resistencia al desgarramiento de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) de al menos 18 g/25 µm, preferiblemente al menos 20 g/25 µm, cuando la película tiene un espesor de 15 µm y se somete a extrusión con un diámetro de boquilla de 100 mm, una abertura de boquilla de 1,2 mm, una relación de soplado BUR de 4, una altura de cuello de 7 x diámetro de boquilla y una velocidad de recolección de 30 m/min.

Fig 1

Relación entre Mz/G' ($G'' = 3000$) y HLMI

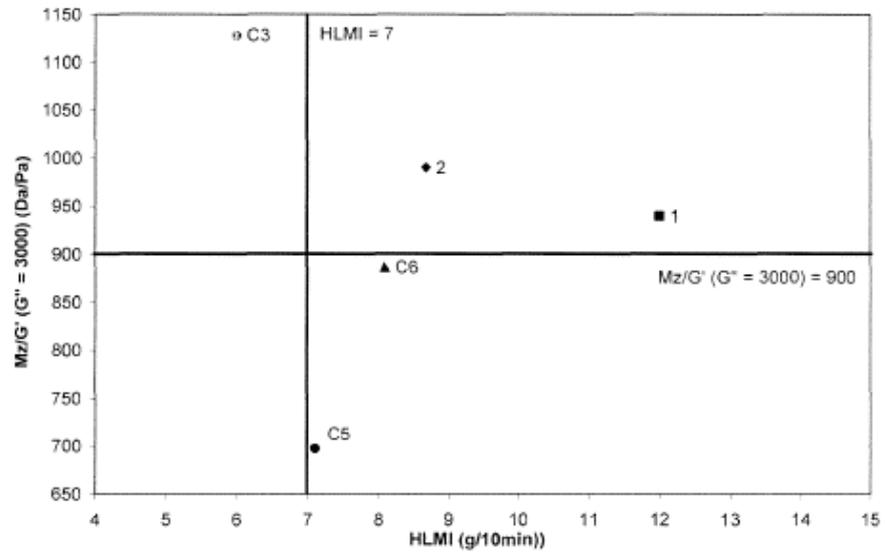


Fig 2

Resistencia al desgarramiento de Elmendorf TD en función del impacto de caída de dardo I para una película de 15 μm obtenida bajo diferentes condiciones de procesamiento

