

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 142**

51 Int. Cl.:

C08K 5/28 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/43 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2010 PCT/US2010/056984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11062961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2010 E 10779904 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2504388**

54 Título: **Composiciones, películas y métodos para preparar las mismas**

30 Prioridad:

23.11.2009 US 263613 P

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

10.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NEUBAUER, ANTHONY y
MICHIE, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 589 142 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

Composiciones, películas y métodos para preparar las mismas

Antecedentes

5 La presente invención se refiere a composiciones usadas para formar películas con Estabilidad de Burbuja (BS, por sus siglas en inglés) y Resistencia al Impacto de Dardo (DIS) mejorados, a la vez que mantienen los valores de Calificación de Apariencia de Película (FAR), y minimizan los cambios en las propiedades naturales del polímero no tratado. Se sabe que la adaptación al oxígeno incorpora ramas de cadena larga (LCBs) en el producto, lo que disminuye la Resistencia al Impacto de Dardo, y cambia las propiedades reológicas del polímero, notablemente, el tan delta. En la publicación internacional N° WO 2006/065651, se mostró que podía producirse película usando una resina modificada con un compuesto de azida. Sin embargo, se necesitaban típicamente altos niveles de la azida (por ejemplo, 100 µg/g de una poli(sulfonilazida)) para dar el equilibrio de buena estabilidad de burbuja y resistencia al impacto de dardo. Tales altos niveles de agente de acoplamiento pueden dar como resultado típicamente una estructura del polímero significativamente reticulada, lo que, a su vez, da como resultado una viscosidad más alta y presiones de procesamiento y requerimientos energéticos más altos.

15 Se describen polímeros o mezclas modificados y/o reticulados por azida en lo siguiente: patentes de EE.UU. 6.552.129 (véase también 6.143.829); 6.777.502 (véase también 6.528.136); 6.506.848 (véase también 6.376.623); 6.325.956; 5.869.591; 6.531.546; 6.040.351; 5.973.017; 5.242.971; 6.521.306; 6.776.924; y la publicación internacional WO 00/26268.

20 Por tanto, sigue habiendo una necesidad de composiciones que puedan usarse para formar películas con estabilidad de burbuja y resistencia al impacto de dardo mejorados, a la vez que mantengan buenos valores de Calificación de Apariencia de Película (FAR). Hay una necesidad adicional de tales composiciones que den como resultado mínimos cambios en las propiedades naturales del polímero no tratado. Hay también una necesidad de tales composiciones de película que sean de menor coste, en comparación con composiciones de película convencionales comparables. Estas necesidades se han satisfecho por medio de la siguiente invención.

25 Compendio de la invención

La invención proporciona una composición que comprende al menos lo siguiente (A y B): A) una primera composición que comprende un primer polímero a base de etileno, en donde la relación I_{21} (primera composición) / I_{21} (primer polímero a base de etileno) es mayor que, o igual a, 30; y B) uno o más compuestos de azida en una cantidad de 10 µg/g a 40 µg/g (en base al peso de la composición).

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa tan δ en función de la concentración de azida en la Resina I.

La Figura 2 representa el "% de Reducción en tan delta" en función de la concentración de azida en la Resina I.

Descripción detallada de la invención

35 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende al menos lo siguiente (A y B):

A) una primera composición que comprende un primer polímero a base de etileno (o un primer polímero a base de etileno), en donde la relación I_{21} (primera composición) / I_{21} (primer polímero a base de etileno) es mayor que, o igual a, 30; y

B) uno o más compuestos de azida en una cantidad de 10 µg/g a 40 µg/g (en base al peso de la composición).

40 En una realización, los uno o más compuestos de azida están presentes en una cantidad de 10 µg/g a 35 µg/g, preferiblemente de 10 µg/g a 30 µg/g (en base al peso de la composición).

En una realización, los uno o más compuestos de azida están presentes en una cantidad de 15 µg/g a 35 µg/g, preferiblemente de 20 µg/g a 30 µg/g (en base al peso de la composición).

45 En una realización, la primera composición tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³, preferiblemente mayor que 0,945 g/cm³.

En una realización, la primera composición tiene una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_5) de 25 a 45, preferiblemente de 30 a 40.

En una realización, la primera composición tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) de 6 dg/min a 12 dg/min, preferiblemente de 7 dg/min a 10 dg/min.

50 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,920 g/cm³,

preferiblemente mayor que, o igual a, 0,924 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) menor que, o igual a, 0,40 dg/min, preferiblemente menor que, o igual a, 0,38 dg/min, más preferiblemente menor que, o igual a, 0,35 dg/min.

- 5 En una realización, el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) mayor que, o igual a, 0,20 dg/min, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,25 dg/min.

En una realización, el primer polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en α -olefinas C₃ a C₁₂. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente 1-hexeno y 1-octeno, e incluso más preferiblemente 1-hexeno.

- 10

El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, la primera composición comprende de 50 a 60 por ciento en peso, preferiblemente de 50 a 58 por ciento en peso, más preferiblemente de 52 a 58 por ciento en peso, del primero polímero a base de etileno, en base al peso de la primera composición.

- 15

En una realización, la primera composición comprende un segundo polímero a base de etileno. En una realización adicional el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en α -olefinas C₃ a C₁₂. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, más preferiblemente 1-hexeno y 1-octeno, e incluso más preferiblemente 1-hexeno. El segundo polímero a base de etileno difiere del polímero a base de etileno (o primer polímero a base de etileno) en una o más de las siguientes propiedades: índice de fusión (I_2), índice de fusión a alta carga (I_{21}), y/o densidad.

- 20

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que la del primer polímero a base de etileno (o primer polímero a base de etileno). En una realización adicional, el segundo polímero a base de etileno tiene una densidad que es al menos "0,010 g/cm³" mayor que la del primer polímero a base de etileno. En una realización adicional, el índice de fusión (I_2) del segundo polímero a base de etileno es mayor que el índice de fusión (I_2) del primer polímero a base de etileno.

- 25

El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 30 En una realización, la primera composición comprende más que 95 por ciento en peso, preferiblemente más que 98 por ciento en peso, más preferiblemente más que 99 por ciento en peso, de la suma del primer polímero a base de etileno y segundo polímero a base de etileno, en base al peso de la primera composición.

En una realización, la composición comprende más que 80 por ciento en peso, preferiblemente más que 90 por ciento en peso, más preferiblemente más que 95 por ciento en peso, de la primera composición, en base al peso de la composición. En una realización adicional, la primera composición comprende más que 95 por ciento en peso, preferiblemente más que 98 por ciento en peso, más preferiblemente más que 99 por ciento en peso, de la suma del primer polímero a base de etileno y segundo polímero a base de etileno, en base al peso de la primera composición.

- 35

La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 40 La invención también proporciona una película, que comprende al menos una capa (o lámina) formada a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, la película tiene una Resistencia al Impacto de Dardo mayor que 400 g, preferiblemente mayor que 450 g, y más preferiblemente mayor que 470 g, determinada por ASTM D1709-04 Método A.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización adicional, el artículo se selecciona de una tubería, un recipiente o una pieza moldeada (por ejemplo, una pieza moldeada por inyección, una pieza moldeada por soplado o una pieza moldeada por compresión).

- 45

La invención también proporciona un artículo formado a partir de una composición de la invención.

En una realización, la composición de la invención está en la forma de un gránulo o un polvo. En una realización adicional, la composición de la invención está en la forma de un gránulo. En otra realización, la composición de la invención está en la forma de un polvo.

- 50

Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

5 Composiciones

En una realización, el primer polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado, un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, o un interpolímero a base de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado o un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, y más preferiblemente un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado. Como se conoce en la técnica, los interpolímeros lineales heterogéneamente ramificados y lineales homogéneamente ramificados tienen ramificación de cadena corta debido a la incorporación de comonomero en la cadena de polímero creciente. Estos interpolímeros lineales carecen de ramificación de cadena larga, o cantidades mensurables de ramificación de cadena larga, determinado por técnicas conocidas en la técnica, tales como espectroscopía NMR (por ejemplo, ¹³C NMR, como describe Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 1989, págs. 285-293).

En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado, un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, o un interpolímero a base de etileno sustancialmente lineal homogéneamente ramificado, y preferiblemente un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado o un interpolímero a base de etileno lineal homogéneamente ramificado, y más preferiblemente un interpolímero a base de etileno lineal heterogéneamente ramificado.

Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados pueden prepararse en un procedimiento en disolución, suspensión o fase gaseosa, usando un catalizador de tipo Ziegler-Natta. Por ejemplo, véase la patente de EE.UU. 4.339.507. Los interpolímeros a base de etileno lineales heterogéneamente ramificados difieren de los interpolímeros a base de etileno homogéneamente ramificados, principalmente en su distribución de ramificación de comonomero. Para los polímeros heterogéneos, tanto la distribución de pesos moleculares como la distribución de ramificación de cadena corta son relativamente amplias en comparación con interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados y sustancialmente lineales homogéneamente ramificados. Por ejemplo, los interpolímeros heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificación en la que las moléculas de polímero no tienen la misma relación comonomero a etileno. Por ejemplo, los polímeros LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificación que incluye típicamente una porción altamente ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), una porción de ramificación media (similar a un polietileno de densidad media) y una porción esencialmente lineal (similar a homopolímero de etileno lineal).

Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero a base de etileno (por ejemplo, copolímeros de etileno/ α -olefina), en el que el comonomero está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación comonomero a etileno. Algunos ejemplos de interpolímeros sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de EE.UU. 5.272.236 y 5.278.272. Como se discutió anteriormente, los interpolímeros lineales heterogéneamente ramificados y lineales homogéneamente ramificados tienen ramificación de cadena corta debido a la incorporación de comonomero en la cadena de polímero creciente. La rama de cadena larga de interpolímeros sustancialmente lineales homogéneamente ramificados es más larga que la debida a la incorporación de un comonomero en la cadena de polímero creciente.

En una realización, el primer polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C₃ a C₂₀, preferiblemente una α -olefina C₄ a C₁₂, más preferiblemente una α -olefina C₄ a C₈, y lo más preferiblemente una α -olefina C₆ a C₈. Las α -olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. Los interpolímeros preferidos incluyen los siguientes copolímeros: copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno-1 (E1), etileno/octeno-1 (EO), más preferiblemente, copolímeros EH y EO, y lo más preferiblemente copolímeros EH.

En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina, y preferiblemente un copolímero de etileno/ α -olefina. En una realización preferida, la α -olefina es una α -olefina C₃ a C₂₀, preferiblemente una α -olefina C₄ a C₁₂, más preferiblemente una α -olefina C₄ a C₈, y lo más preferiblemente una α -olefina C₆ a C₈. Las α -olefinas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno. Las α -olefinas preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Las α -olefinas especialmente preferidas incluyen 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente 1-hexeno. Los interpolímeros preferidos incluyen los siguientes copolímeros: copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno-1 (E1), etileno/octeno-1

(EO), más preferiblemente, copolímeros EH y EO, y lo más preferiblemente copolímeros EH.

El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

5 El segundo polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La primera composición puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, estabilizadores, tales como antioxidantes, tales como IRGANOX-1076 y/o IRGANOX-1010; y uno o más estearatos metálicos, tales como estearato de cinc y/o estearato de calcio.

10 La primera composición también puede contener uno o más polímeros adicionales. Cuando están presentes polímeros adicionales, pueden seleccionarse de cualquiera de los polímeros modificados o no modificados descritos en la presente memoria y/o cualesquiera polímeros modificados o no modificados de otros tipos.

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, estabilizadores, tales como antioxidantes, tales como IRGANOX-1076 y/o IRGANOX-1010; y uno o más estearatos metálicos, tales como estearato de cinc y/o estearato de calcio.

15 Una composición de la invención también puede contener uno o más polímeros adicionales. Cuando están presentes polímeros adicionales, pueden seleccionarse de cualquiera de los polímeros modificados o no modificados descritos en la presente memoria y/o cualesquiera polímeros modificados o no modificados de otros tipos.

20 La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.

Polimerización

25 La nueva composición puede prepararse por diversos métodos. Por ejemplo, puede prepararse combinando o mezclando los componentes del polímero, o mezclando en estado fundido los componentes fundidos individualmente. Alternativamente, puede prepararse *in situ*, en uno o más reactores de polimerización.

30 En una realización, se usa una configuración de reactor dual. En una realización adicional, el precursor del catalizador y el cocatalizador se introducen en el primer reactor, y la mezcla de polimerización se transfiere al segundo reactor para polimerización adicional. En lo que se refiere al sistema catalítico, solamente se añade, si se desea, el cocatalizador al segundo reactor desde una fuente externa. Opcionalmente, el precursor del catalizador puede ser activado parcialmente antes de la adición al reactor, seguido de una activación posterior "en reactor" por el cocatalizador.

35 En la configuración de reactor dual preferida, en el primer reactor se prepara un polímero de peso molecular relativamente alto ("índice de fusión a alta carga" bajo), y en el segundo reactor se produce un polímero de peso molecular más bajo (índice de fusión alto). La polimerización en cada reactor se realiza preferiblemente en fase gaseosa, usando un procedimiento de lecho fluidizado continuo.

Se describen procedimientos en fase gaseosa multietapas en las patentes de EE.UU. 5.047.468 y 5.149.738. Dos o más reactores pueden funcionar en paralelo, o en serie, o en una combinación de los mismos.

40 Los catalizadores preferidos usados en el procedimiento para preparar las composiciones de la presente invención son del tipo magnesio/titanio. En una realización, el catalizador se prepara a partir de un precursor que comprende cloruros de magnesio y titanio en un disolvente donador de electrones. Esta disolución se deposita a menudo sobre un soporte de catalizadores poroso, o bien se añade una carga, que, tras un secado por pulverización posterior, proporciona resistencia mecánica adicional a las partículas. Las partículas sólidas de ambos métodos de soporte se suspenden a menudo en un diluyente, produciendo una mezcla de alta viscosidad, que se usa entonces como precursor del catalizador. Se describen tipos de catalizadores ilustrativos en las patentes de EE.UU. 6.187.866 y 5.290.745. También pueden usarse sistemas catalíticos precipitados/cristalizados, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. 6.511.935 y 6.248.831.

45 También se alimenta al reactor un cocatalizador, o activador, para realizar la polimerización. Se requiere una activación completa por el cocatalizador adicional para conseguir una actividad total. La activación completa ocurre normalmente en el reactor de polimerización, aunque también pueden usarse las técnicas enseñadas en la patente europea 1.200.483.

La alimentación de los catalizadores puede seleccionarse a partir de varias configuraciones, que incluyen un sistema catalítico soportado, un sistema catalítico secado por pulverización, o un sistema catalítico alimentado en disolución

o líquido. Los catalizadores de polimerización contienen típicamente un compuesto de metal de transición soportado y un activador, capaz de convertir el compuesto de metal de transición en un complejo de metal de transición catalíticamente activo.

- 5 También pueden usarse sistemas catalíticos metálicos mixtos, que contienen dos o más tipos de catalizador, de diferente estructura molecular. Por ejemplo, puede usarse en un reactor un sistema mixto que contiene dos catalizadores Ziegler-Natta diferentes.

10 En una realización preferida, la polimerización en cada reactor se realiza en fase gaseosa usando un procedimiento de lecho fluidizado continuo. En un reactor de lecho fluidizado típico, el lecho está constituido habitualmente por la misma resina granular que se va a producir en el reactor. Así, durante el curso de la polimerización, el lecho comprende partículas de polímero formadas, partículas de polímero crecientes, partículas de catalizador fluidizadas por la polimerización, y componentes gaseosos modificantes introducidos a un caudal o velocidad suficientes para causar que las partículas se separen y actúen como un fluido. El gas fluidizante está constituido por la alimentación inicial, la alimentación de constitución y el gas de circulación (reciclado), esto es, comonomeros, y, si se desea, modificadores, y/o un gas portador inerte.

15 Las partes básicas del sistema de reacción son el recipiente, el lecho, la placa de distribución de gas, las tuberías de entrada y salida, un compresor, el refrigerante del gas de circulación y un sistema de descarga de producto. En el recipiente, por encima del lecho, hay una zona de reducción de la velocidad, y, en el lecho, una zona de reacción. Ambas están por encima de la placa de distribución de gas. Se describe además un reactor de lecho fluidizado típico en la patente de EE.UU. 4.482.687.

20 Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno, otras alfa-olefinas gaseosas e hidrógeno, cuando se usa, se alimentan preferiblemente a la línea de reciclado del reactor, así como alfa-olefinas líquidas y la disolución de cocatalizador. Opcionalmente, el cocatalizador líquido puede alimentarse directamente al lecho fluidizado. El precursor del catalizador parcialmente activado se inyecta preferiblemente en el lecho fluidizado como suspensión en aceite mineral. La activación es completada generalmente en los reactores por el cocatalizador. La composición del producto puede ser variada cambiando las relaciones molares de los monómeros introducidos en el lecho fluidizado. El producto se descarga continuamente, en forma granular o particulada, desde el reactor, mientras el nivel del lecho aumenta con la polimerización. La tasa de producción se controla ajustando la velocidad de alimentación del catalizador y/o las presiones parciales del etileno en ambos reactores.

30 Un modo preferido es tomar cantidades discontinuas de producto del primer reactor, y transferir estas al segundo reactor, usando la presión diferencial generada por el sistema de compresión del gas de reciclado. Un sistema similar al descrito en la patente de EE.UU. 4.621.952 es particularmente útil.

35 La presión es aproximadamente la misma tanto en el primer como en el segundo reactor. Dependiendo del método específico usado para transferir la mezcla de polímero y catalizador contenido del primer reactor al segundo reactor, la presión del segundo reactor puede ser más alta que, o bien algo más baja que, la del primero. Si la presión del segundo reactor es más baja, este diferencial de presión puede usarse para facilitar la transferencia de la mezcla del polímero y el catalizador del Reactor 1 al Reactor 2. Si la presión del segundo reactor es más alta, la presión diferencial a través del compresor de gas de circulación puede usarse como fuerza motriz para mover el polímero. La presión, esto es, la presión total en el reactor, puede estar en el intervalo de 1.380 kPa manométricos a 3.450 kPa manométricos (200 psig a 500 psig), y está preferiblemente en el intervalo de 1.720 kPa manométricos a 3.100 kPa manométricos (250 psig a 450 psig). La presión parcial de etileno en el primer reactor puede estar en el intervalo de 70 kPa manométricos a 1.030 kPa manométricos (10 psig a 150 psig), y está preferiblemente en el intervalo de 140 kPa manométricos a 550 kPa manométricos (20 psig a 80 psig). La presión parcial de etileno en el segundo reactor se ajusta según la cantidad deseada de copolímero a ser producido en este reactor, para conseguir la división deseada. Se apunta que aumentar la presión parcial de etileno en el primer reactor conduce a un aumento en la presión parcial de etileno en el segundo reactor. El resto de la presión total es proporcionado por una alfa-olefina, distinta al etileno, y un gas inerte, tal como nitrógeno. Otros hidrocarburos inertes, tales como un agente condensante inducido, por ejemplo, isopentano o hexano, también contribuyen a la presión global en el reactor, según su presión de vapor bajo la temperatura y presión experimentada en el reactor.

50 La relación molar hidrógeno a etileno puede ajustarse para controlar los pesos moleculares medios. En una realización, las alfa-olefinas (distintas al etileno) pueden estar presentes en una cantidad total de hasta 15 por ciento, en peso, del copolímero, y, si se usa, están incluidas preferiblemente en el copolímero en una cantidad total de 1 a 10 por ciento en peso, en base al peso del copolímero.

55 El tiempo de residencia de la mezcla de reaccionantes, incluyendo reaccionantes gaseosos y líquidos, catalizador y resina, en cada lecho fluidizado, puede estar en el intervalo de 1 hora a 12 horas, y está preferiblemente en el intervalo de 1,5 horas a 5 horas.

Los reactores pueden funcionar en el modo condensador, si se desea. El modo condensador se describe en las patentes de EE.UU. 4.543.399; 4.588.790; y 5.352.749. En la configuración de reactor dual más preferida, se prepara habitualmente en el primer reactor un polímero de "índice de fusión a alta carga" relativamente bajo (o peso

- molecular alto). Alternativamente, puede prepararse en el primer reactor el polímero de peso molecular bajo, y puede prepararse en el segundo reactor el polímero de peso molecular alto. Para los fines de la presente descripción, el reactor en el que las condiciones conducen a preparar un polímero de peso molecular alto se conoce como "reactor de peso molecular alto". Alternativamente, el reactor en el que las condiciones conducen a preparar un polímero de peso molecular bajo se conoce como "reactor de peso molecular bajo". Independientemente de qué componente se prepara primero, la mezcla del polímero y un catalizador activo se transfiere preferiblemente del primer reactor al segundo reactor, por medio de un dispositivo interconector, usando nitrógeno o un gas de reciclado del segundo reactor como medio de transferencia. Se usan opcionalmente reactores adicionales en serie para hacer modificaciones adicionales para mejorar la procesabilidad del producto, el impacto de dardo o la estabilidad de burbuja. En configuraciones donde hay más que dos reactores, el reactor denominado "reactor de peso molecular alto" es en el que se prepara el polímero de peso molecular más alto, y el "reactor de peso molecular bajo" es en el que se prepara en polímero de peso molecular más bajo. El uso de más que dos reactores es útil para añadir pequeñas cantidades, por ejemplo 1% a 10% de polímero, de un peso molecular intermedio a los pesos moleculares preparados en los otros dos reactores.
- 15 Reactor de peso molecular alto:
- En una realización, la relación molar de alfa-olefina a etileno en este reactor HMW (peso molecular alto, por sus siglas en inglés) está ventajosamente en el intervalo de 0,01:1 a 0,8:1, y está preferiblemente en el intervalo de 0,02:1 a 0,35:1.
- 20 La relación molar de hidrógeno (si se usa) a etileno en este reactor puede estar en el intervalo de 0,001:1 a 0,3:1, preferiblemente de 0,01 a 0,2:1.
- Las temperaturas de operación preferidas varían, dependiendo de la densidad deseada, esto es, temperaturas más bajas para densidades más bajas y temperaturas más altas para densidades más altas. La temperatura de operación varía ventajosamente de 70°C a 115°C.
- 25 El índice de fusión a alta carga, I_{21} , del polímero a base de etileno HMW preparado en este reactor está ventajosamente en el intervalo de 0,01 dg/min a 50 dg/min, preferiblemente de 0,2 dg/min a 12 dg/min, más preferiblemente de 0,2 dg/min a 2 dg/min, e incluso más preferiblemente de 0,2 dg/min a 0,4 dg/min. En una realización adicional, el polímero a base de etileno HMW es el primer polímero a base de etileno.
- 30 En una realización, la relación de flujo en fusión, I_{21}/I_5 , del polímero a base de etileno HMW está ventajosamente en el intervalo de 5 a 15, preferiblemente de 7 a 13. En una realización adicional, el polímero a base de etileno HMW es el primer polímero a base de etileno.
- El peso molecular, M_w (medido por Cromatografía de Permeación en Gel) de este polímero está ventajosamente en el intervalo de 135.000 g/mol a 445.000 g/mol. En una realización adicional, el polímero a base de etileno HMW es el primer polímero a base de etileno.
- 35 La densidad del polímero es ventajosamente al menos 0,860 g/cm³, y está preferiblemente en el intervalo de 0,890 g/cm³ a 0,940 g/cm³, más preferiblemente en el intervalo de 0,920 g/cm³ a 0,930 g/cm³. En una realización adicional, el polímero a base de etileno HMW es el primer polímero a base de etileno.
- Reactor de peso molecular bajo:
- Preferiblemente, la relación molar de alfa-olefina a etileno es menor que la usada en el reactor de peso molecular alto, y ventajosamente al menos 0,0005:1, preferiblemente al menos 0,001:1, y ventajosamente menor que, o igual a, 0,6:1, más ventajosamente menor que, o igual a, 0,42:1, preferiblemente menor que, o igual a, 0,01:1, más preferiblemente menor que, o igual a, 0,007:1, lo más preferiblemente menor que, o igual a, 0,006:1. Típicamente, al menos algo de alfa-olefina acompaña a los contenidos del reactor de peso molecular alto.
- 40 La relación molar de hidrógeno a etileno puede estar en el intervalo de 0,01:1 a 3:1, y está preferiblemente en el intervalo de 0,5:1 a 2,2:1.
- 45 La temperatura de operación está generalmente en el intervalo de 70°C a 115°C. La temperatura de operación se varía preferiblemente con la densidad deseada para evitar la pegajosidad del producto en el reactor.
- En una realización, el índice de fusión, I_2 , del componente polimérico de peso molecular bajo preparado en este reactor está en el intervalo de 0,5 dg/min a 3.000 dg/min, preferiblemente de 1 dg/min a 1000 dg/min, o de 10 dg/min a 1.000 dg/min, o de 50 dg/min a 1.000 dg/min, o de 100 dg/min a 1.000 dg/min, o de 250 dg/min a 1.000 dg/min, o de 500 dg/min a 900 dg/min. En una realización adicional, el polímero a base de etileno LMW (peso molecular bajo, por sus siglas en inglés) es el segundo polímero a base de etileno.
- 50 La relación de flujo en fusión, I_{21}/I_5 , del componente polimérico de peso molecular bajo puede estar en el intervalo de 5 a 15, preferiblemente de 7 a 13. En una realización adicional, el polímero a base de etileno LMW es el segundo polímero a base de etileno.

El peso molecular, M_w (medido por Cromatografía de Permeación en Gel) de este polímero está, generalmente, en el intervalo de 15.800 g/mol a 35.000 g/mol. En una realización adicional, el polímero a base de etileno LMW es el segundo polímero a base de etileno.

- 5 En una realización, la densidad de este polímero LMW es al menos 0,900 g/cm³, y está preferiblemente en el intervalo de 0,910 g/cm³ a 0,975 g/cm³, más preferiblemente de 0,950 g/cm³ a 0,975 g/cm³, y lo más preferiblemente de 0,965 g/cm³ a 0,975 g/cm³. En una realización adicional, el polímero a base de etileno LMW es el segundo polímero a base de etileno.

Producto final (primera composición)

- 10 La relación de peso del polímero preparado en el "reactor de peso molecular alto" al polímero preparado en el "reactor de peso molecular bajo" puede estar en el intervalo de 30:70 a 70:30, y está preferiblemente en el intervalo de 40:60 a 60:40. Esto se conoce también como división.

La densidad del producto final puede ser al menos 0,940 g/cm³, y está preferiblemente en el intervalo de 0,945 g/cm³ a 0,955 g/cm³.

- 15 El producto final, retirado del segundo reactor, puede tener un índice de fusión, I_5 , en el intervalo de 0,2 dg/min a 1,5 dg/min, preferiblemente de 0,2 dg/min a 1,0 dg/min, más preferiblemente de 0,2 dg/min a 0,5 dg/min.

En una realización, la relación de flujo en fusión, I_{21}/I_5 , está en el intervalo de 15 a 50, preferiblemente de 20 a 40, más preferiblemente de 20 a 30.

- 20 El producto final tiene típicamente una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) amplia, que puede caracterizarse como multimodal. En una realización, la distribución de pesos moleculares se refleja en una relación M_w/M_n de 10 a 40, preferiblemente 15 a 35, medida por Cromatografía de Permeación en Gel.

Compuestos de azida

- 25 Un compuesto de azida contiene al menos un resto N_3 , y preferiblemente al menos dos restos N_3 . Los compuestos de azida incluyen sulfonilazidas polifuncionales, descritas en la patente de EE.UU. 6.521.306. Las sulfonilazidas polifuncionales preferidas tienen al menos dos grupos sulfonilazida ($-SO_2N_3$) reactivos con la poliolefina (por ejemplo, un polímero a base de etileno). En una realización, la sulfonilazida polifuncional tiene una estructura X-R-X, en donde cada X es SO_2N_3 , y R representa un hidrocarbilo no sustituido o sustituido de manera inerte, hidrocarbiler o grupo que contiene silicio, que tiene preferiblemente suficientes átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente carbono, para separar los grupos sulfonilazida suficientemente, para permitir una reacción fácil entre la poliolefina y la sulfonilazida polifuncional.

- 30 Los materiales de sulfonilazida polifuncional incluyen compuestos tales como 1,5-pentano-bis(sulfonilazida); 1,8-octano-bis(sulfonilazida); 1,10-decano-bis(sulfonilazida); 1,10-octadecano-bis(sulfonilazida); 1-octil-2,4,6-benceno-tris(sulfonilazida); 4,4'-difeniléter-bis(sulfonilazida); 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano; 2,7-naftaleno-bis(sulfonilazida); y sulfonilazidas mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados que contienen una media de 1 a 8 átomos de cloro y de 2 a 5 grupos sulfonilazida por molécula; y mezclas de los mismos. Los materiales de sulfonilazida polifuncional preferidos incluyen oxi-bis(4-sulfonilazidobenceno); 2,7-naftaleno-bis(sulfonilazida); 4,4'-bis(sulfonilazido)bifenilo; 4,4'-difeniléter-bis(sulfonilazida) (conocida también como difenilóxido-4,4'-disulfonilazida); y bis(4-sulfonilazidofenil)metano; y mezclas de los mismos. La más preferida es difenilóxido-4,4'-disulfonilazida (designada como DPO-BSA en la presente memoria).

- 40 Las sulfonilazidas se preparan convenientemente mediante la reacción de azida de sodio con el cloruro de sulfonilo correspondiente, aunque se ha usado la oxidación de sulfonilhidrazinas con diversos reactivos (ácido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, tetrafluoroborato de nitrosonio). Se describen también sulfonilazidas polifuncionales en la patente de EE.UU. 6.776.924.

- 45 Para la modificación de la reología, la sulfonilazida polifuncional se mezcla con el polímero, y se calienta al menos hasta la temperatura de descomposición de la sulfonilazida polifuncional. La temperatura de descomposición de la sulfonilazida polifuncional significa la temperatura a la que la sulfonilazida polifuncional se convierte en el sulfonilnitreno, eliminando nitrógeno y calor en el proceso, determinado por DSC. En una realización, la sulfonilazida polifuncional empieza a reaccionar a una velocidad cinéticamente significativa (conveniente para el uso en la práctica de la invención) a temperaturas de aproximadamente 130°C, y ha reaccionado casi completamente a aproximadamente 160°C en una DSC (barrido a 10°C/min). En una realización, se encontró que el comienzo de la descomposición es aproximadamente a 100°C por Calorimetría de Velocidad Acelerada (ARC), barrido a 2°C/h.

- 50 La extensión de la reacción es función del tiempo y la temperatura. Las temperaturas para el uso en la práctica de la invención están determinadas también por las temperaturas de ablandamiento o fusión de los materiales de partida del polímero. Por estas razones, la temperatura es ventajosamente mayor que 90°C, preferiblemente mayor que 120°C, más preferiblemente mayor que 150°C, lo más preferiblemente mayor que 180°C. Los tiempos de reacción preferidos a las temperaturas de descomposición deseadas son tiempos que son suficientes para dar como

resultado la reacción del compuesto de azida con el (los) polímero(s), sin degradación térmica indeseable de la matriz polimérica.

La mezcla del polímero y el compuesto de azida se lleva a cabo por cualquier medio dentro de la experiencia en la técnica. La distribución deseada es diferente en muchos casos, dependiendo de qué propiedades reológicas se van a modificar. Es deseable tener una distribución tan homogénea como sea posible, consiguiendo preferiblemente la solubilidad de la azida en el fundido polimérico.

El término "procesamiento en estado fundido" se emplea para referirse a cualquier procedimiento en el que el polímero está ablandado o fundido, tal como extrusión, peletización, soplado y colado de película, termoformación, combinación en forma de fundido polimérico, y otros procedimientos en estado fundido.

El polímero y el compuesto de azida se combinan adecuadamente de cualquier manera que dé como resultado una reacción deseada de los mismos, preferiblemente mezclando el compuesto de azida con el (los) polímero(s) bajo condiciones que permitan una mezcla suficiente antes de la reacción, para evitar cantidades desiguales de reacción localizada, sometiendo después la mezcla resultante a calor suficiente para la reacción.

Se usa adecuadamente cualquier equipo; preferiblemente un equipo que proporcione suficiente mezcla y control de la temperatura en el mismo equipo. Preferiblemente, se usa un sistema de procesamiento de polímeros continuo, tal como un extrusor, o un sistema de procesamiento de polímeros semicontinuo, tal como un mezclador BANBURY. Para los fines de la presente invención, el término extrusor se emplea, por su significado más amplio, para incluir dispositivos tales como un dispositivo que extruye gránulos, así como dispositivos en los que el material polimérico se extruye en la forma de láminas u otras formas y/o perfiles deseados.

Se describen extrusores y procedimientos para extrusión en las patentes de EE.UU. 4.814.135; 4.857.600; 5.076.988; y 5.153.382. Ejemplos de diversos extrusores que pueden usarse para formar gránulos son los tipos de husillo simple y multihusillo. Convenientemente, cuando hay una etapa de extrusión en estado fundido entre la producción del polímero y su uso, al menos una etapa del procedimiento tiene lugar en la etapa de extrusión en estado fundido. Aunque está dentro del alcance de la invención que la reacción tenga lugar en un disolvente u otro medio, se prefiere que la reacción sea en una fase masiva, para evitar etapas posteriores para la retirada del disolvente u otro medio. Para este fin, un polímero por encima de la temperatura de fusión cristalina es ventajoso para una mezcla uniforme, y para alcanzar una temperatura de reacción (la temperatura de descomposición del compuesto de azida).

En una realización preferida, los polímeros modificados con azida están sustancialmente exentos de gel. Para detectar la presencia de, y donde sea deseable, cuantificar, geles insolubles en una composición polimérica, la composición se sumerge en un disolvente adecuado, tal como xileno en reflujo, durante 12 horas, como se describe en ASTM D 2765-90, Método B. Después, cualquier porción insoluble de la composición se aísla, se seca y se pesa, haciendo correcciones adecuadas en base al conocimiento de la composición. Por ejemplo, el peso de "componentes no poliméricos, solubles en el disolvente", se resta del peso inicial; y el peso de "componentes no poliméricos, insolubles en el disolvente", se resta tanto del peso inicial como final. El polímero insoluble recuperado se reporta como "tanto por ciento de contenido de gel" (en base al peso de la composición). Para los fines de esta invención, "exento sustancialmente de gel" significa un tanto por ciento de contenido de gel que es menor que 10 por ciento, preferiblemente menor que 8 por ciento, más preferiblemente menor que 5 por ciento, incluso más preferiblemente menor que 3 por ciento, aún más preferiblemente menor que 2 por ciento, incluso más preferiblemente menor que 0,5 por ciento, y lo más preferiblemente por debajo de los límites detectables cuando se usa xileno como disolvente. Para ciertas aplicaciones de uso final donde los geles pueden ser tolerados, el tanto por ciento de contenido de gel puede ser más alto.

Preferiblemente las composiciones de la invención no contienen peróxidos y/o otros tipos de agentes de acoplamiento. Los ejemplos de otros tipos de agentes de acoplamiento incluyen fenoles; productos de reacción de aldehído-amina; ureas sustituidas; guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, imidazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, azufre elemental; paraquinonadioxima; dibenzoparaquinonadioxima; o combinaciones de los mismos.

Película

Las películas y estructuras peliculares se benefician particularmente de la presente invención, y pueden prepararse usando técnicas de fabricación de película soplada convencionales. Se describen procedimientos de película soplada convencionales, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, págs. 416-417 y Vol. 18, págs. 191-192.

Las películas pueden ser películas monocapa o multicapas. La película preparada usando esta invención también puede coextruirse con la(s) otra(s) capa(s), o la película puede laminarse sobre otra(s) capa(s) en una operación secundaria, tal como la descrita en Packaging Foods With Plastics, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), o la descrita en "Coextrusion For Barrier Packaging" de W.J. Schrenk y C.R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, 15-17 de junio (1981), págs. 211-229.

El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir estructuras peliculares multicapas usando las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las nuevas composiciones comprenden al menos una capa de la estructura pelicular. De manera similar a la película colada, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Puede revestirse por extrusión un sellante sobre un sustrato, bien en la forma de una monocapa o bien un extrudado coextruido.

De manera general, para una estructura pelicular multicapas, una nueva composición, descrita en la presente memoria, comprende al menos una capa de la estructura pelicular multicapas total. Otras capas de la estructura multicapas pueden incluir, pero no se limitan a, capas de barrera, y/o capas ligantes, y/o capas estructurales. Se pueden usar diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellas como más de una capa en la misma estructura pelicular. Algunos de estos materiales incluyen los siguientes: papel de aluminio, nailon, copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PETE), polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), nailon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), y papel. De manera general, una estructura pelicular multicapas comprende de 2 a 7 capas.

Definiciones

El término "polímero" se emplea en la presente memoria para indicar un homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un tipo de monómero, con el entendimiento de que pueden estar incorporadas cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y un interpolímero, descrito en la presente memoria.

El término "interpolímero", como se emplea en esta memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. De este modo, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más que dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una mayoría en tanto por ciento en peso de etileno (en base al peso del polímero), y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "interpolímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una mayoría en tanto por ciento en peso de etileno (en base al peso del interpolímero), y uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero a base de etileno que comprende, en forma polimerizada, una mayoría en tanto por ciento en peso de etileno (en base al peso del interpolímero), una α -olefina, y opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero a base de etileno que comprende, en forma polimerizada, una mayoría en tanto por ciento en peso de etileno (en base al peso del copolímero), y una α -olefina, y ningún otro comonómero.

La expresión "cantidad de acoplamiento", como se emplea en la presente memoria, se refiere a una cantidad de los uno o más compuestos de azida que es eficaz en acoplar cadenas de polímero, y da como resultado una composición "sustancialmente exenta de gel" como se definió anteriormente.

Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica", como se emplean en la presente memoria, significan una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no (no separada en fases a nivel molecular). Tal mezcla puede estar separada en fases o no. Tal mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

No se pretende que los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados excluyan la presencia de ningún componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si se describe específicamente como si no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o de cualquier otro tipo, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se delimite o enumere específicamente.

Métodos de ensayo

La densidad de la resina se midió mediante el método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D 792-03, Método

B, en isopropanol. Los especímenes se midieron una hora después del moldeo, después de acondicionarlos en un baño de isopropanol a 23°C durante ocho minutos, para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medida. Los especímenes se moldearon por compresión según ASTM D-4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de cinco minutos, a aproximadamente 190°C y 690 kPa manométricos (100 psig), un periodo de calentamiento de tres minutos a aproximadamente 190°C a 103 MPa manométricos (1.500 psig), y después enfriamiento a 15°C/min de velocidad de enfriamiento por el Procedimiento C. El espécimen (aproximadamente 45 mm de diámetro y aproximadamente 2 mm de grosor) se enfrió hasta 45°C en la prensa bajo 103 MPa manométricos (1.500 psig), con enfriamiento continuado hasta que estuvo "frío al tacto".

Las medidas de la velocidad de flujo en fusión se realizaron según ASTM D-1238-04, Condición 190°C/2,16 kg, Condición 190°C/5,0 kg, y Condición 190°C/21,6 kg, que se conocen como I_2 , I_5 , y I_{21} , respectivamente. La velocidad de flujo en fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Por tanto, cuanto mayor es el peso molecular, menor es la velocidad de flujo en fusión, aunque la relación no es lineal. El I_{21} también se denomina "índice de fusión a alta carga". La Relación de Flujo en Fusión (MFR) es la relación de I_{21} a I_2 , a menos que se especifique de otro modo. Por ejemplo, en algunos casos la MFR puede expresarse como I_2/I_5 , especialmente para polímeros de pesos moleculares más altos.

La resistencia al impacto de dardo se midió según ASTM D 1709-04, Método A, por la técnica de la escalera, con el dardo hecho caer alrededor de la circunferencia de la muestra de película. Los especímenes de película tuvieron el siguiente grosor: 0,0127 mm (0,0005 pulgadas) 25 μ m (0,5 miles; 13 μ m). Los especímenes se tomaron de una línea de película soplada, después de al menos tres minutos de soplado de la película con un labio de boquilla limpio para evitar arañazos. Para evitar efectos de envejecimiento, la resistencia al impacto de dardo se midió una hora después de tomar las muestras.

FAR

Se obtuvo un valor de Calificación de Apariencia de Película (FAR, por sus siglas en inglés) comparando película extruida "de 25 μ m (0,001 pulgadas (1 mil)) de grosor" con patrones de película de "38 μ m, 0,015 pulgadas (1,5 miles)". Se usaron seis patrones de película (que tenían un área aproximada de 60.000 mm² cada uno (200 mm por 300 mm, cada uno)). Cada patrón de película se preparó a partir de una resina de polietileno de alta densidad. El primer patrón (#1) tenía una calificación FAR -50 (apariencia extremadamente mala y cantidades muy excesivas de geles pequeños, medianos y grandes; por ejemplo, un contenido de geles grandes (mayores que 500 μ m) mayor que 40 por m² de película). El segundo patrón (#2) tenía una calificación FAR -30 (apariencia muy mala y cantidades muy grandes de geles pequeños, medianos y grandes; por ejemplo, un contenido de geles grandes de 21 por m² a 40 por m² de película). El tercer patrón (#3) tenía una calificación FAR -10 (apariencia mala y grandes cantidades de geles pequeños, medianos y grandes; por ejemplo, un contenido de geles grandes de 11 por m² a 20 por m² de película). El cuarto patrón (#4) tenía una calificación FAR +10 (apariencia mediocre y cantidades medias de geles pequeños, medianos y grandes; por ejemplo, un contenido de geles grandes mayor que 4 por m² a 10 m² de película). El quinto patrón (#5) tenía una calificación FAR +30 (apariencia aceptable y muy bajas cantidades de geles pequeños, medianos y grandes; por ejemplo, un contenido de geles grandes de 1 por m² a 3 por m² de película). El sexto patrón (#6) tenía una calificación FAR +50 (apariencia muy buena, y cantidades extremadamente bajas de geles pequeños y medianos, y esencialmente exento de geles grandes).

Estabilidad de burbuja

El fallo de estabilidad de burbuja se define como la incapacidad de controlar la burbuja, y de formar película con excelente uniformidad de calibre (grosor). La estabilidad de burbuja se midió sobre la siguiente línea de película soplada, disponible en el mercado en Hosokawa Alpine Corporation, bajo las siguientes condiciones:

Parámetros de funcionamiento del extrusor y línea de película

Zona de cañón 1 199°C (390°F)

Zona de cañón 2 204°C (400°F)

Fondo de adaptador 204°C (400°F)

Vertical de adaptador 210°C (410°F)

Fondo de la boquilla 210°C (410°F)

Mitad de la boquilla 210°C (410°F)

Parte superior de la boquilla 210°C (410°F)

Tasa de producción 45,4 kg/h (100 lb/h)

Relación de soplado (BUR) 4:1

Altura de cuello 0,81 m (32 pulg)

Altura de la línea de escarcha 1,07 m (42 pulg)

Temperatura de fusión 210°C (410°F)

Anchura de aplanamiento 0,64 m (25,25 pulg)

5 Grosos de película 25 µm (0,001 pulgadas (1,0 miles)) 13 µm (0,0005 pulgadas (0,5 miles))

Descripción del equipo de película soplada

Sistema de extrusión estacionario Alpine HS50S

– extrusor de alimentación ranurada de 50 mm 21:1 L/D

– 60 CV (44,8 kW), impulsado por DC

10 – el extrusor tiene un cambiador de criba cilíndrico

– panel de control estándar con nueve controladores de temperatura RKC

Boquilla Alpine BF 10-25

– diseño de 12 espirales

– completo con inserto para constituir un diámetro de boquilla de 100 mm

15 Anillo de aire Alpine HK 300

– diseño de labio simple

– labios de aire para un diámetro de boquilla de 100 mm

– soplador de 7,5 CV (5,6 kW) impulsado por AC con velocidad variable

Calibración de burbuja Iris Modelo KI 10-65

20 – intervalo de anchura de aplanamiento (LFW) 0,178 m a 0,991 m (7 pulgadas a 39 pulgadas)

Recogedor Alpine Modelo A8

– marco colapsante con guías laterales con lamas de madera dura

– anchura de aplanamiento (LFW) máxima: 0,787 m (31 pulg)

– anchura de cara de rodillo 0,889 m (35 pulg)

25 – velocidad de retirador máxima: 2,54 m/s (500 pies/min)

– 4 rodillos tensores

Bobinador de superficie Alpine Modelo WS8

– LFW máxima: 0,787 m (31 pulg)

– anchura de cara de rodillo: 0,889 m (35 pulg)

30 – velocidad de línea máxima: 2,54 m/s (500 pies/min)

– corte automático

A menos que se indique otra cosa, se usó alimentación gravimétrica. El soplado y bobinado se iniciaron y establecieron a una tasa de producción de 45,4 kg/h (100 lb/h) y bobinado a 0,42 m/s (82,5 pies/min), con una altura de cuello de 0,81 m (32,0 pulg) con una anchura de aplanamiento de 0,622 m (24,5 pulg), con una burbuja simétrica que producía una película de aproximadamente 25 µm (0,001 pulgadas (1,0 miles)) de grosor. Estas condiciones se mantuvieron durante al menos 20 minutos, después de los cuales, se recogió una muestra de 3,05 m (10 pies) para Calificación de Apariencia de Película (FAR), descrita previamente. Después la velocidad de arrastre se aumentó hasta 0,84 m/s (165 pies/min), de tal modo que el grosor de la película disminuyó hasta 13 µm (0,0005 pulgadas (0,5 miles)). Tanto la altura de cuello como la anchura de aplanamiento se mantuvieron. Se recogió suficiente película en un rodillo, para evitar arrugas, para la recogida de al menos ocho muestras para "Resistencia al Impacto de "Dardo", descrita previamente. Las muestras se tomaron después de un tiempo de ejecución de al menos tres minutos, con

un labio de boquilla limpio para evitar arañazos. Continuando, las condiciones de 45,4 kg/h (100 lb/h) de tasa de producción, 0,84 m/s (165 pies/min) de velocidad de arrastre, 0,81 m (32,0 pulg) de altura de cuello, y 0,622 m (24,5 pulg) de aplanamiento, 13 μm (0,5 miles) de grosor de película, la burbuja soplada en el proceso se observó visualmente en cuanto a inestabilidad helicoidal u oscilación del diámetro de la burbuja. La inestabilidad helicoidal implica disminuciones en diámetro en un patrón helicoidal alrededor de la burbuja. La oscilación del diámetro de la burbuja implica diámetros más grandes y más pequeños alternantes. Una burbuja se considera estable, en otras palabras que pasa el examen, siempre que ninguna de estas condiciones (inestabilidad helicoidal y oscilación del diámetro de la burbuja) se observe durante la formación del rollo de película completo (aproximadamente diez minutos para aproximadamente 502,9 m (1.650 pies) de película), si bien puede observarse algo de temblor de la burbuja.

Reología de la resina

La reología de la resina se midió en el Reómetro ARES I (siglas en inglés de Sistema Avanzado de Expansión Reométrica). La composición de muestra fue moldeada por compresión hasta un disco para la medida de la reología. Los discos se prepararon prensando las muestras hasta placas de 1,8 mm (0,071 pulgadas) de grosor, y se cortaron posteriormente en discos de "25,4 mm (una pulgada) de diámetro". El procedimiento de moldeo por compresión fue como sigue: 185°C (365°F) durante 5 min a 689 kPa manométricos (100 psig) durante 3 min a 10,3 MPa manométricos (500 psig); enfriamiento a 15°C (27°F)/min, bajo 10,3 MPa manométricos (1500 psig) hasta 45°C, después se aflojó la presión, y la muestra se retiró de la prensa, y se enfrió hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

El ARES es un reómetro de tensión controlada. Un accionador rotatorio (servomotor) aplica deformación por cizallamiento en la forma de tensión a una muestra. En respuesta, la muestra genera torque, que es medido por el transductor. La tensión y el torque se usan para calcular propiedades mecánicas dinámicas, tales como módulo y viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se midieron en el fundido usando una configuración de platos paralelos, a tensión (10%) y temperatura (190°C) constantes, y como una función de frecuencia variante (0,01 s^{-1} a 100 s^{-1}). El módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), tan delta, y viscosidad compleja (η^*) de la resina se determinaron usando el programa informático Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

Se llevaron a cabo experimentos de resistencia del fundido con Rheotens (Goettfert Inc., Rock Hill, SC, EE.UU.) a 190°C. El fundido se produjo mediante un reómetro de capilares Gottfert Rheotester 2000 con una boquilla 30/2, plana, a una velocidad de cizallamiento de 38,2 s^{-1} . El cañón del reómetro (diámetro: 12 mm) se llenó en menos de un minuto. Se dejó un retardo de diez minutos para una fusión apropiada. La velocidad de recogida de las ruedas del Rheotens se varió, con una aceleración constante de 2,4 mm/s^2 . La tensión en la hebra estirada se monitorizó con el tiempo, hasta que la hebra se rompió. Se reportó la fuerza de estado estacionario y la velocidad a la rotura.

Parte experimental

Preparación del precursor del catalizador

Una preparación típica de un precursor de catalizador fue como sigue, aunque un experto en la técnica podría variar fácilmente las cantidades empleadas, dependiendo de la cantidad de polímero que se requiera preparar.

Se preparó un componente catalítico de tricloruro de titanio en un recipiente de 1.900 litros, equipado con control de presión y temperatura, y un agitador de turbina. Se mantuvo en todo momento una atmósfera de nitrógeno (menos que 5 ppm (partes en peso por millón) de H_2O).

Se añadieron al recipiente mil cuatrocientos ochenta litros (1480 l) de tetrahidrofurano anhidro (menos que 40 ppm de H_2O). El tetrahidrofurano se calentó hasta una temperatura de 50°C, y se añadió magnesio metal granular (1,7 kg; 70,9 moles) seguido de 27,2 kg de tetracloruro de titanio (137 moles). El magnesio metal tenía un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 mm a 4 mm. El tetracloruro de titanio se añadió a lo largo de un periodo de aproximadamente 30 minutos.

La mezcla se agitó continuamente. El exotermo resultante de la adición de tetracloruro de titanio causó que la temperatura de la mezcla se elevara hasta aproximadamente 72°C, a lo largo de un periodo de aproximadamente tres horas. La temperatura se mantuvo a aproximadamente 70°C, calentando durante aproximadamente otras cuatro horas. Al final de este tiempo, se añadieron 61,7 kg de dicloruro de magnesio (540 moles), y el calentamiento se continuó a 70°C durante otras ocho horas. Después, la mezcla se filtró a través de un "filtro de 100 μm " para retirar el dicloruro de magnesio no disuelto y cualquier magnesio sin reaccionar (menos que 0,5 por ciento).

Se añadieron cien kilogramos (100 kg) de sílice de pirólisis (CAB-O-SIL.RTM. TS-610, fabricada por the Cabot Corporation) a la disolución del precursor a lo largo de un periodo de aproximadamente dos horas. La mezcla se agitó por medio de un agitador de turbina durante este tiempo, y durante varias horas después, para dispersar completamente la sílice en la disolución. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 70°C en todo este periodo, y se mantuvo una atmósfera de nitrógeno seco en todo momento.

La suspensión resultante se secó por pulverización usando un secador por pulverización de ciclo cerrado, de 2,4 m

(8 pies) de diámetro, equipado con un atomizador rotatorio NIRO FS-15. El atomizador rotatorio se ajustó para dar partículas de catalizador con un D_{50} del orden de 20 μm a 30 μm . El D_{50} se controló ajustando la velocidad del atomizador rotatorio. La sección depuradora del secador por pulverización se mantuvo a aproximadamente -5°C .

- 5 Se introdujo gas nitrógeno en el secador por pulverización a una temperatura de entrada de 140°C a 165°C , y se hizo circular a una tasa de aproximadamente 1.700 kg/h a 1.800 kg/h. La suspensión del catalizador se alimentó al secador por pulverización a una temperatura de aproximadamente 35°C , y una tasa de 65 kg/h a 100 kg/h, o suficiente para dar una temperatura del gas de salida en el intervalo de 100°C a 125°C . La presión de atomización estuvo ligeramente por encima de la atmosférica.

- 10 Las partículas discretas del precursor del catalizador se mezclaron después con aceite mineral, bajo una atmósfera de nitrógeno, en un recipiente de 400 litros equipado con un agitador de turbina para formar una suspensión que contenía aproximadamente 28 por ciento en peso del precursor del catalizador sólido.

Polimerización

- 15 La suspensión del precursor del catalizador, cocatalizador de trietilaluminio, etileno, alfa-olefina e hidrógeno se alimentaron continuamente al primer reactor; la mezcla polímero/catalizador activo se transfirió continuamente del primer reactor al segundo reactor; el etileno, hidrógeno y cocatalizador de trietilaluminio se alimentaron continuamente al segundo reactor. El producto final se retiró continuamente del segundo reactor.

Las condiciones de polimerización para dos resinas se muestran en la Tabla 1. Cada polimerización se ejecutó en dos reactores, configurados en serie. Se usó un catalizador de tipo Ziegler-Natta (véase anteriormente) en cada polimerización. Se muestran propiedades seleccionadas de cada composición en la Tabla 2.

- 20 Tabla 1: Condiciones de polimerización

Ejemplo	Resina I		Resina II	
Reactor	R1*	R2**	R1	R2
Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	75	110	80	110
Presión, kPag (psig)	1,95 (284)	2,96 (430)	1,88 (273)	2,80 (406)
Presión parcial de C2 kPaa (psia)	0,267 (38,7)	0,674 (97,7)	0,234 (34,0)	0,511 (74,1)
Relación molar H2 a C2	0,025	1,80	0,029	1,80
Relación molar C6 a C2	0,044	0,005	0,040	0,002
IC5, % en moles (en base a la composición gaseosa total)	10,31	3,04	13,84	7,38
Alimentación de trietilaluminio, kg/h (lb/h)	4,87 (10,7)	2,02 (4,5)	3,43 (7,6)	2,03 (4,5)
Tasa de producción, mg/h (klb/h)	20,9 (46,1)	16,1 (35,6)	18,5 (40,9)	13,0 (28,7)
Alimentación de UCAT-J, kg/h (lb/h)	9,08 (20,0)	0 (0)	6,36 (14)	0 (0)
Peso del lecho, Mg (klb)	42,7 (94,2)	79,5 (175)	38,2 (84,1)	85,9 (190)
Tiempo de residencia, h	0,005 (2,0)	2,1	2,1	2,7
Velocidad gaseosa superficial, m/s (pie/s)	0,583 (1,91)	0,614 (2,01)	0,501 (1,64)	0,545 (1,79)
Tanto por ciento de condensación, % en peso	7,15	0,00	9,44	0,00
División de la tasa de producción, % en peso	56,5	43,5	58,8	41,2

*polímero a base de etileno (o primer polímero a base de etileno)

** primera composición

Tabla 2: Propiedades de la Resina I y Resina II

Ejemplo	Resina I		Resina II	
Reactor	R1*	R2**	R1	R2
Índice de fusión (I_5), dg/min		0,36		0,38
Índice de fusión a alta carga (I_{21}), dg/min	0,27	9,17	0,47	9,12
Relación de Flujo en Fusión, I_{21}/I_5		25,7		24,3
Densidad, kg/m ³	926,3	948,6	928,6	949,4
Densidad aparente, kg/m ³ (lb/ft ³)	328 (20,5)	400 (25,0)	360 (22,5)	460 (28,7)
Tamaño de partícula medio, mm (pulg)	0,74 (0,029)	0,76 (0,030)	0,69 (0,027)	0,71 (0,028)
Tanto por ciento de finos, % en peso	1,4	2,1	1,4	2,6
Relación $I_{21}(R2) / I_{21}(R1)$		34,0		19,4

* polímero a base de etileno (o primer polímero a base de etileno)

** primera composición

Tratamiento con azida

- 5 La Resina I y la Resina II se modificaron con DPO-BSA (difenilóxido-4,4'-disulfonilazida), en la forma de un Fundido Molecular (FM), en presencia de aditivos, tales como IRGANOX-1076, estearato de cinc y estearato de calcio. La azida se usó en un intervalo de 25 µg/g a 150 µg/g.

El "Fundido Molecular" (FM) es la forma específica de una composición de azida recibida de Dynamit Nobel GmbH. Esta no es una mezcla física, sino por el contrario un fundido granulado de DPO-BSA con IRGANOX-1010.

- 10 El Fundido Molecular se añadió junto con otros aditivos a cada resina, y la formulación de resina se alimentó a un mezclador continuo (mezclador continuo LCM-100 de Kobe Steel, Ltd.), que se cerró acoplado a una bomba de engranajes, y se equipó con un dispositivo de filtración de fundidos y un sistema de peletización subacuática. No se formaron geles visibles, y más que 75 por ciento en peso del IRGANOX-1076 se mantuvo en su forma química original.

- 15 Las formulaciones (o composiciones) para modificación con azida, y las condiciones de extrusión, se muestran en la Tabla 3 a continuación. La resina comercial A (Resina Com. A) es Polietileno de Alta Densidad ALATHON L 5005 (disponible en Equistar), y la resina comercial B (Resina Com. B) es Polietileno de Alta Densidad Dow DGDC-2100 NT 7 (disponible en The Dow Chemical Company). Ambas son resinas de alto peso molecular, alta densidad, usadas para productos de película. Las resinas modificadas con azida tuvieron viscosidades más altas a velocidades de cizallamiento bajas, y resistencia a la fusión más alta, en comparación con las muestras no modificadas con azida.

- 25 Cada una de las resinas "no modificadas con azida" (muestras de control), resinas modificadas con azida, y resinas comerciales se formaron en una película soplada. Véase el método de ensayo para la "estabilidad de burbuja" anterior para el equipo de película y condiciones. Se muestran condiciones de operación adicionales en la Tabla 3. Las propiedades peliculares también se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Composición, condiciones de operación del procedimiento de extrusión, condiciones de operación de la película y resultados de propiedades peliculares

	Resina Com. A	Resina Com. B	Comp. A	Ej. 1	Comp. B	Comp. C	Comp. D	Comp. E	Comp. F	Comp. G
DPO-BSA, µg/g			0	25	50	100	0	25	50	100
Resina	Resina A	Resina B	Resina I	Resina I	Resina I	Resina I	Resina II	Resina II	Resina II	Resina II

ES 2 589 142 T3

R1 I ₂₁ , dg/min			0,27	0,27	0,27	0,27	0,47	0,47	0,47	0,47
Relación I ₂₁ (R2) a I ₂₁ (R1)			34,0	34,0	34,0	34,0	19.4	19.4	19.4	19.4
Formulación (Composición)										
Iganox 1076, µg/g			800	800	800	800	800	800	800	800
Estearato de cinc, µg/g			500	500	500	500	500	500	500	500
Estearato de calcio, µg/g			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fundido Molecular, µg/g			0	100	200	400	0	100	200	400
Resina, % en peso	100	100	resto	resto	resto	resto	resto	resto	resto	resto
Condiciones de operación de extrusión										
Tasa, kg/h			186	186	186	186	186	186	186	186
Velocidad del mezclador, rpm			220	220	220	220	220	220	220	220
posición de la puerta del mezclador, % abierta			10	10	10	10	10	10	10	10
Presión de descarga del mezclador, kpag			48	48	48	48	48	48	48	48
Temperaturas del cañón, °C			180	180	180	180	180	180	180	180
Temperatura del polímero, °C			221	221	221	229	228	229	229	232
Propiedades físicas										
Tan δ a 0,1 s ⁻¹ y 190°C			1,61	1.36	1,25	1,12				
Tan δ a 1,0 s ⁻¹ y 190°C			1,10	1,02	0,97	0,91				
Viscosidad, Pa-s a 0,01 s ⁻¹ y 190°C			205.980	280.220	317.540	386.700				
Viscosidad, Pa-s a 0,1 s ⁻¹ y 190°C			102.050	120.760	128.110	143.260				
Viscosidad, Pa-s a 1,0 s ⁻¹ y 190°C			40.483	44.043	44.552	46.823				
Viscosidad, Pa-s a 10,0 s ⁻¹ y 190°C			11.781	12.374	12.242	12.417				
Viscosidad, Pa-s a 100,0 s ⁻¹ y 190°C			2.502	2.596	2.554	2.549				

Resistencia a la fusión, cN a 4mm/s			11,7	13,8	14.5	18.2				
Condiciones de operación de película										
Temperatura de fusión, °C	209	208	208	208	208	208	208	208	208	208
Tasa, kg/h	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4	45,4
Velocidad de husillo, rev/min	82	84	84	84	83	83	83	83	83	83
Propiedades de la Película										
Resistencia al Impacto de Dardo (13 µm), g	333	350	idm	486	261	99	utm	345	255	81
Estabilidad de Burbuja Lado a Lado, pase/fallo	Pase	Pase	Fallo	Pase	Pase	Pase	Fallo	Pase	Pase	Pase
FAR	40	40	30	40	40	50	40	40	50	40

idm = incapaz de medir - incapaz de preparar película de 13 µm de grosor debido a mala estabilidad de la burbuja.

Como se muestra en la Tabla 3, la película formada a partir de la composición de la invención (Ej. 1) tuvo una Resistencia al Impacto de Dardo inesperadamente alta, en comparación con las otras películas comparativas, y buena estabilidad de burbuja. La resistencia al impacto de dardo de la película de la invención aumentó en más que 40 por ciento, en comparación con la resistencia al impacto de dardo de la Muestra Comparativa E. La resistencia al impacto de dardo de "486 gramos" para la película de la invención es aproximadamente un 39 por ciento de aumento sobre los "350 gramos" para la película preparada a partir de la Resina Comercial B, y es aproximadamente un 46 por ciento de aumento sobre los "333 gramos" para la película preparada a partir de la Resina Comercial A.

Se ha descubierto inesperadamente que un nivel mucho más bajo de compuesto de azida, empleado en la composición de la invención, en combinación con el I₂₁(primera composición)/I₂₁(primer polímero a base de etileno) de esta composición produjo buenos resultados de estabilidad de burbuja (resistencia en estado fundido), buena FAR (Calificación de Apariencia de Película), y una alta resistencia al impacto de dardo. Las FARs de las películas formadas a partir de una composición modificada con azida estuvieron al menos "10 unidades FAR" por encima de la FAR aceptable mínima de +30.

El ensayo de burbuja lado a lado (pase/fallo) se usa típicamente como un medidor de la estabilidad de burbuja. La estabilidad de burbuja de las muestras no tratadas, Muestras Comparativas A y D (0 µg/g de azida) fue inaceptable, mientras que la película formada a partir de la composición de la invención tuvo buena estabilidad de burbuja (niveles comercialmente aceptables).

Como se ve en la Figura 1 (Resina I), según aumentó la concentración de azida, el tan δ disminuyó, indicando que la estructura molecular había aumentado en tamaño debido a la adición de ramificación de cadena larga. A concentraciones de azida de 50 ppm y superiores, el tan δ disminuyó significativamente (11+%), y por lo tanto, ocurrió un cambio significativo en la estructura del polímero (véase también la Figura 2). Se ha descubierto que disminuir la cantidad de azida hasta 40 µg/g, preferiblemente 30 µg/g y más bajas, mantiene la estabilidad de burbuja, y también da como resultado un cambio mínimo/despreciable en la estructura molecular del polímero, conservando/manteniendo de este modo las propiedades primarias de la resina antes del tratamiento con azida.

Las composiciones modificadas de la invención dan como resultado una viscosidad en fusión más alta a velocidad de cizallamiento baja, y por consiguiente resistencia del fundido más alta, en comparación con las resinas base no modificadas. Esta mejora es de importancia en muchas aplicaciones que requieren resistencia del fundido más alta, incluyendo películas sopladas que requieren estabilidad de burbuja aumentada, sin sacrificar la resistencia al impacto de dardo de la materia prima polimerizada. Esta mejora se obtiene también sin afectar significativamente a las viscosidades a velocidades de cizallamiento de 10 s⁻¹ (velocidad de cizallamiento media), y 100 s⁻¹ (velocidad de cizallamiento alta), que representan condiciones de extrusión típicas, y manteniendo de este modo las respuestas de propiedades de extrusión, similares a las de resinas no modificadas, incluyendo velocidades de rendimiento de máquina, que son sumamente deseadas por los extrusores de películas. Véase la Tabla 3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos lo siguiente:
 - A) una primera composición que comprende un primer polímero a base de etileno, en donde la relación I_{21} (primera composición) / I_{21} (primer polímero a base de etileno), es mayor que, o igual a, 30, en donde I_{21} se mide según ASTM-D-1238-04, condición 190°C/21,6 kg; y
 - B) uno o más compuestos de azida en una cantidad de 10 µg/g a 40 µg/g (en base al peso de la composición).
2. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) menor que, o igual a, 0,40 dg/min.
3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) mayor que, o igual a, 0,20 dg/min, preferiblemente mayor que, o igual a, 0,25 dg/min.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³, preferiblemente mayor que 0,945 g/cm³.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_5) de 25 a 45, preferiblemente de 30 a 40.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene un índice de fusión a alta carga (I_{21}) de 6 dg/min a 12 dg/min.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende más que 80 por ciento en peso de la primera composición, en base al peso de la composición.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,920 g/cm³.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/α-olefina.
10. La composición de la reivindicación 9, en donde la α-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.
11. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición comprende de 50 a 58 por ciento en peso del primer polímero a base de etileno, en base al peso de la primera composición.
12. Una película, que comprende al menos una capa formada a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. La película de la reivindicación 12, en donde la película tiene una resistencia al impacto de dardo mayor que 400 g, determinada por ASTM D 1709-04, Método A.
14. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
15. Un artículo formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

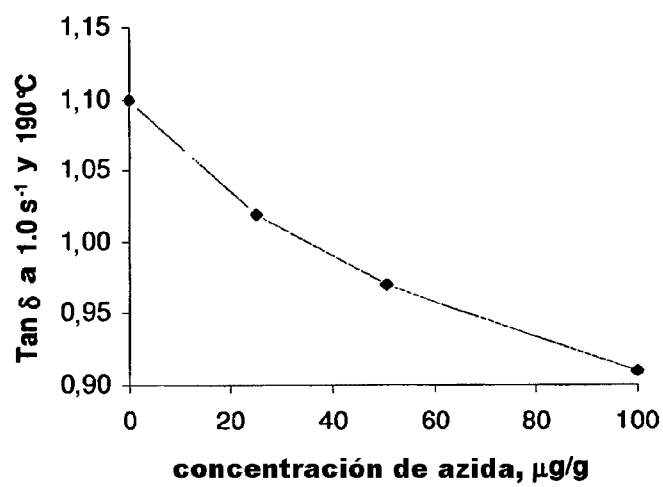


FIGURA 1

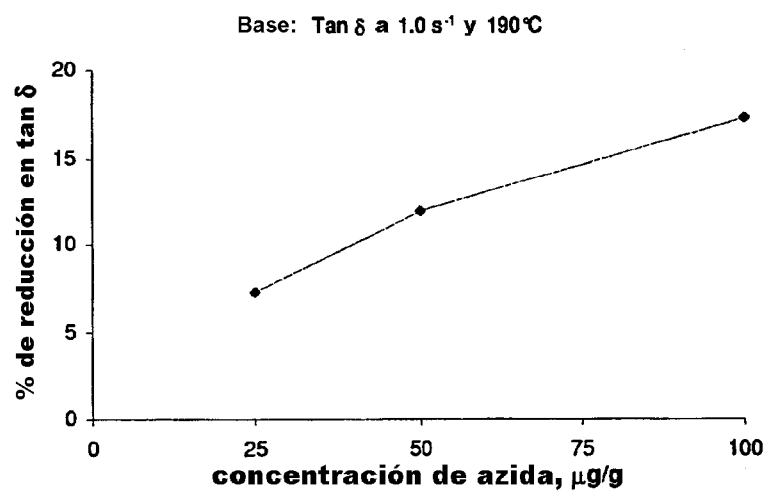


FIGURA 2