

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 768**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2012 PCT/EP2012/005073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13083285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12809595 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2788395**

54 Título: **Nuevo polietileno**

30 Prioridad:

09.12.2011 EP 11192715

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

27.03.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**NUMMILA-PAKARINEN, AULI;
SULTAN, BERNT-AKE;
VOIGT, BJÖRN;
ANKER, MARTIN;
BERGQVIST, MATTIAS;
GKOURMPIS, THOMAS y
HJERTBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 606 768 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

Nuevo polietileno

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo polietileno de baja densidad, a composiciones, a un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, a un procedimiento continuo de polimerización de etileno para la introducción de vinilideno en un polietileno de baja densidad, a un procedimiento para un proceso de revestimiento por extrusión, a un artículo, por ejemplo, un artículo de extrusión y a su utilización en el revestimiento por extrusión.

Antecedentes técnicos

15 El polietileno de baja densidad (LDPE), es decir, un polietileno con un intervalo de densidad de 910-940 kg/m³, es un polímero termoplástico importante y tiene utilización práctica en muchas aplicaciones industriales. El polietileno de baja densidad convencional se produce mediante un procedimiento de presión elevada a una temperatura elevada a través de polimerización por radicales libres. Los reactores de autoclave y tubulares son los dos tipos de reactores de presión elevada que se utilizan para la producción de polietileno de baja densidad. Además, en el revestimiento por extrusión, una película delgada de masa fundida de polímero se extruye a través de una boquilla plana y se presiona sobre un sustrato en movimiento. El revestimiento por extrusión se describe, entre otros, en Vieweg, Schley y Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV, Polyefine, Carl Hanser Verlag (1969), páginas 412 a 420. El sustrato puede ser, entre otros, papel, cartón, una película plástica o una película metálica. La velocidad de línea en equipos modernos puede estar habitualmente por encima de 300 m/min o por encima de 350 m/min.

25 El documento EP 2130865 da a conocer una composición de polietileno de revestimiento por extrusión que comprende un terpolímero de LLDPE bimodal basado en metaloceno y un copolímero de polietileno de baja densidad de presión elevada.

30 La superior velocidad de línea establece requisitos estrictos para el material. Especialmente, la resonancia de extrusión es un problema que surge habitualmente con los polímeros lineales, tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polipropileno (PP). En el inicio de la resonancia de extrusión, se producen grandes oscilaciones en el flujo de la masa fundida de polímero a través de la boquilla. En consecuencia, el revestimiento se vuelve desigual y se pueden observar agujeros grandes en el revestimiento. La resonancia de extrusión se debe al comportamiento de "estrechamiento por tensión" de los polímeros lineales, en los que la viscosidad de elongación disminuye con el aumento de la velocidad de deformación por tracción. Por otra parte, los polímeros altamente ramificados, tales como el polietileno de baja densidad muestran endurecimiento por deformación, en los que la viscosidad de elongación aumenta con el aumento de la velocidad de deformación por tracción.

40 Las dos variables más importantes que definen la capacidad de procesamiento de un polímero utilizado para el revestimiento por extrusión es su capacidad de nivelación o "estiramiento por extrusión" (Draw-Down, DD) y el estrechamiento o "neck-in" (NI). El valor de estiramiento por extrusión debe ser lo más elevado posible con el fin de obtener una capa de revestimiento lo más fina posible y para permitir una elevada velocidad de producción. Al mismo tiempo, es deseable tener polímeros con un valor bajo de estrechamiento. Esto ante todo conduce a un revestimiento de sustrato más amplio, y también a una menor necesidad de recortar la parte exterior del sustrato revestido. Esto último está relacionado con un fenómeno que da bordes de la película de masa fundida más gruesos, "borde grueso" ("edge-bead"). Con el aumento del estrechamiento, aumentará este crecimiento del borde y una parte más grande del polímero y el sustrato deberá recortarse. Además, la estabilidad de la banda a velocidades de línea elevadas es crítica para la obtención de superficies con revestimiento de extrusión con un peso de revestimiento uniforme.

50 Tradicionalmente, el polietileno de baja densidad de autoclave tiene una capacidad de procesamiento superior para el revestimiento por extrusión, junto con propiedades satisfactorias del producto final. Dado que las plantas de autoclave son cada vez más viejas, necesitan de tecnología alternativa que ofrezca misma capacidad de procesamiento. Los polímeros LDPE tubulares tradicionales no están cumpliendo con los requisitos establecidos para la capacidad de procesamiento. Por lo tanto, nuevas estructuras de polímero de reactores tubulares son necesarias para cumplir los requisitos de estiramiento por extrusión y estrechamiento y de estabilidad de la banda.

Descripción de la invención

60 La presente invención se refiere a un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 900-935 kg/m³, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn que es mayor que 15, G' (5 kPa), que está por encima de 3.000, y un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 15/100k C.

65 El polietileno de baja densidad de la presente invención se ha producido en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los

5 mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 3 veces la cantidad utilizada convencionalmente. Mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales utilizados en la polimerización, sorprendentemente, los inventores fueron capaces de producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas. De este modo, por ejemplo, el módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida $G'' = 5$ kPa ha demostrado ser generalmente más elevado para el polietileno de baja densidad de la presente invención que el de los materiales tubulares estándar (polietilenos de baja densidad) producidos con técnicas convencionales.

10 El nuevo polietileno de baja densidad de la presente invención muestra propiedades ventajosas de capacidad de procesamiento, por ejemplo propiedades mejoradas de revestimiento por extrusión en comparación con un material tubular corriente. Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención puede estar comprendido en materiales útiles como modificadores de resistencia en estado fundido. Los polietilenos lineales sin ramificaciones de cadena larga tienen, para algunas aplicaciones, una resistencia en estado fundido insuficiente, entonces se añade por lo general el LDPE altamente ramificado para aumentar la resistencia en estado fundido. Tradicionalmente, se utilizan materiales de autoclave, pero el nuevo polietileno de baja densidad de la presente invención, de origen de reactor tubular, se puede utilizar sorprendentemente también como modificador de resistencia en estado fundido.

15 Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención es también un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 910 a 935 kg/m³.

20 Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es mayor que 15.

25 M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso. M_w y M_n se determinan según procedimientos conocidos en la técnica de cromatografía de permeación de gel (GPC). Para los materiales ramificados, el peso molecular promedio se determina con ayuda de dispersión de luz, ya que la estructura ramificada no se eluye según el peso molecular como para los materiales lineales.

30 La distribución de pesos moleculares M_w/M_n , que también se llama MWD o PDI (índice de polidispersidad), es un parámetro clave para las propiedades de revestimiento por extrusión. Para el estrechamiento, se requiere un material de elevado peso molecular con una relajación lenta en el espacio del equipo de revestimiento por extrusión, pero por motivos de procesamiento, una parte de bajo peso molecular debe estar presente para obtener un procesamiento uniforme.

35 Según la presente invención, mediante la adición de iniciadores de radicales, en una cantidad, como mínimo, de 3 veces la cantidad utilizada convencionalmente de iniciadores de radicales, durante la etapa de polimerización en el reactor tubular, se inician una gran cantidad de cadenas a través de reacciones de propagación. En consecuencia, se observa un aumento del peso molecular promedio en peso del polietileno de baja densidad de la presente invención, algo visto por el aumento de M_w/M_n (índice de polidispersidad). La parte de peso molecular elevado de la matriz de polietileno de baja densidad tiene una cantidad significativa de ramificaciones de longitud significativa, permitiendo de este modo que todo el sistema mantenga una deformación mecánica superior. El nivel de ramificación puede estar directamente correlacionado con la densidad del polietileno de baja densidad, de este modo para sistemas con densidad global disminuida, el nivel de ramificación está aumentando. El razonamiento detrás de las capacidades de deformación mecánica del sistema de este tipo se debe al amplio nivel de entrelazamientos presentes. Dado que se espera que las cadenas de polímero de elevado peso molecular sean relativamente largas y se espera que el nivel de ramificación sea significativo, podemos suponer que las cadenas de elevado peso molecular albergarán las ramificaciones más grandes. Dado que estas ramificaciones son también bastante largas, estará presente un nivel significativo de entrelazamiento entre los fragmentos (segmentos) de las mismas o de diferentes cadenas. Se sabe que estos entrelazamientos inducen una mayor resistencia a la deformación mecánica en un polímero, y cuanto más largos y más densos son más aumenta el efecto global. El razonamiento para esta resistencia tiene que ver con la movilidad de los fragmentos de polímero situados a cada lado del punto de entrelazamiento. A medida que aumenta la fuerza de deformación, el sistema experimentará deslizamientos de cadena a través del punto de entrelazamiento, desentrelazamientos de la cadena, reentrelazamientos de la cadena y, finalmente, roturas de la cadena. Obviamente, dado que se incrementan los puntos de entrelazamiento y se espera que los fragmentos de polímero entre dos puntos consecutivos de entrelazamiento sean sustanciales (después de todo, las ramificaciones son largas y el peso molecular es grande) la ruptura final de la cadena se retrasará debido a los constantes deslizamientos, desentrelazamientos y reentrelazamientos, conduciendo de este modo a un aumento de la resistencia a la deformación mecánica.

60 Los materiales de autoclave, en el presente documento polietilenos de baja densidad producidos en un reactor de autoclave con agitación, que proporcionan una cola pronunciada de peso molecular elevado y M_w/M_n un muy elevado, tienen un buen equilibrio de estiramiento por extrusión y estrechamiento. Los materiales tubulares, en el presente documento polietilenos de baja densidad producidos en un reactor tubular, debido al flujo de pistón en el reactor, generalmente tendrán una relación M_w/M_n estrecha y no tendrán buen equilibrio de estiramiento por extrusión y estrechamiento. El estrechamiento será especialmente elevado con un material tubular y la estabilidad de la banda es además menor. Con el fin de tener un equilibrio de estiramiento por extrusión y estrechamiento y una

estabilidad de banda a velocidades de línea elevadas, el material tubular debe tener un Mw/Mn más amplio de lo habitual. Según la presente invención, esto sorprendentemente se ha logrado en la polimerización en un reactor tubular teniendo una alimentación elevada de iniciador de radicales para introducir transferencia de radicales al polímero y a partir de esto obtener mayores diferencias en el peso molecular entre las cadenas de polímero.

5 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn que es mayor que 16.

En aún otra realización adicional, la distribución de pesos moleculares Mw/Mn es mayor que 17.

10 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad en el que la distribución de pesos moleculares Mw/Mn es mayor que 18.

15 Una realización aún adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad de la presente invención, en la que la distribución de pesos moleculares Mw/Mn es mayor que 19.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.000.

20 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.100.

En aún otra realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.200.

25 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad que tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.300.

30 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.400.

En aún otra realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.450.

35 En aún otra realización, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.500.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 15/100k C.

40 El vinilideno se forma por escisión beta de radicales de carbono terciarios. Con el aumento de la ramificación por la cantidad superior de iniciador de radicales, aumentará el número de radicales de carbono terciarios y también la probabilidad de escisión beta y la creación de vinilideno. El contenido de vinilideno será entonces una medida indirecta de la cantidad de ramificaciones introducidas en el polietileno de baja densidad de la presente invención. El contenido de vinilideno se da por 100k C, en el que 100k C significa 100.000 átomos de carbono.

45 La ramificación se origina a partir de la transferencia de radicales a la cadena principal del polímero. Estas reacciones de transferencia son necesarias para la diferenciación de los pesos moleculares entre las cadenas, la propagación que conduce a ramificaciones de cadena larga o a la terminación a través de combinación que conduce a que dos cadenas se fusionen en una sola. La introducción de ramificaciones de cadena larga y el material de peso molecular elevado, hacen que el material, en el presente documento el polietileno de baja densidad de la presente invención, muestre entrelazamientos en la masa fundida que conducen a una mayor resistencia en estado fundido (estrechamiento reducido).

50 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 17/100k C.

En aún una realización adicional, el contenido de vinilideno es, como mínimo, 19/100k C.

60 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, 20/100k C.

En una realización adicional de la presente invención, se da a conocer un polietileno de baja densidad en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, 22/100k C.

65

ES 2 606 768 T3

Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, 24/100k C.

5 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 25/100k C.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que el polietileno de baja densidad es un homopolímero de etileno.

10 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que el polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 900-935 kg/m³, por ejemplo, en el intervalo de 910 - 935 kg/m³.

15 Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que el polietileno de baja densidad se produce en un reactor tubular.

20 Un polietileno de baja densidad que se produce en un reactor tubular tendrá una distribución de pesos moleculares, sin la cola pronunciada de peso molecular elevado presente en los materiales de autoclave. Esta diferencia en el aspecto de la distribución de pesos moleculares es esperable y detectable para un técnico en la materia.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) superior a 3,0 g/10 min.

25 En aún otra realización, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR) según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es de 3 a 20 g/10 min.

En una realización adicional de la presente invención, el polímero de etileno de baja densidad tiene un peso molecular promedio en peso, Mw, de 40.000 hasta 250.000 g/mol, por ejemplo, de 47.000 a 240.000 g/mol.

30 La presente invención se refiere, además, a composiciones que comprenden el polietileno de baja densidad, composiciones que pueden ser útiles en el revestimiento por extrusión. Existen calidades de polipropileno, polietileno lineal de baja densidad y de elevada densidad disponibles en el mercado para revestimiento por extrusión en las que la capacidad de procesamiento se logra modificándolos con LDPE de autoclave, lo que da la resistencia en estado fundido necesaria. Un LDPE tubular con resistencia en estado fundido adecuada puede ser utilizado para misma finalidad. En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende el nuevo polietileno de baja densidad, composición que es útil en los procedimientos de revestimiento por extrusión.

35 En consecuencia, la presente invención da a conocer una composición, útil en procedimientos de revestimiento por extrusión, composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención y, opcionalmente además, componentes adicionales, por ejemplo, polímeros de olefina tales como polietileno o polipropileno, por ejemplo, homopolímeros lineales de etileno y/o copolímeros de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Son también ejemplos de otros componentes los homopolímeros y copolímeros de etileno, los homopolímeros y copolímeros de propileno y los homopolímeros y copolímeros de 1-buteno. Dichos polímeros de olefinas se pueden producir mediante polimerización de olefinas en presencia de catalizadores de polimerización de metal de transición. Entre otros componentes se incluyen, por ejemplo, los copolímeros bimodales de etileno y, como mínimo, dos comonómeros de alfa-olefina, tal como los dados a conocer en los documentos WO 2005/002744 y WO 03/66698.

40 Además, los ejemplos de dichos componentes adicionales pueden ser, por ejemplo, polímeros de olefina, tales como homopolímeros y copolímeros de etileno, homopolímeros y copolímeros de propileno y homopolímeros y copolímeros de 1-buteno.

45 Además, la composición de la presente invención puede comprender también antioxidantes, estabilizantes y otros aditivos conocidos en la técnica.

50 La composición de la presente invención, útil en los procedimientos de revestimiento por extrusión, puede incluir el nuevo polietileno de baja densidad en una cantidad del 5 al 40% en peso, basado en el peso total de la composición. En realizaciones adicionales, la composición puede comprender del 10 al 35% en peso, o como alternativa del 20 al 35% en peso, del nuevo polietileno de baja densidad. Por otra parte, además del nuevo polietileno de baja densidad, la composición puede comprender también del 60 al 95% en peso, por ejemplo, del 65 al 90% y, por ejemplo, del 65 al 80%, como mínimo, de un componente adicional seleccionado entre un homopolímero de etileno lineal y un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

55 Una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición que comprende

60 - el polietileno de baja densidad de la presente invención, y

- como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, en el que el polímero de olefina se puede seleccionar entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno, y el polietileno de baja densidad puede estar presente en una cantidad del 5 al 40% en peso, basado en el peso total de la composición.

5 En una realización adicional de la presente invención, se da a conocer una composición, tal como se describe en el presente documento, que comprende el polietileno de baja densidad, según la presente invención, en una cantidad del 5 al 40% en peso, basado en el peso total de la composición, y comprende además, como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, pudiéndose seleccionar el, como
10 mínimo, un polímero de olefina entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.

Según la presente invención, la composición se puede procesar en una línea de revestimiento por extrusión con una velocidad de la línea elevada y un riesgo mínimo de resonancia de extrusión.

15 Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar como un revestimiento por extrusión a diferentes sustratos a velocidades de línea elevadas y las composiciones pueden tener una tendencia reducida a sufrir resonancia de extrusión y se puede obtener una distribución uniforme del revestimiento. Esto permitiría un elevado rendimiento en la línea de revestimiento con el mantenimiento de una buena calidad del producto. De este modo, el polietileno de baja densidad según la presente invención puede ser utilizado para hacer composiciones que pueden
20 presentar una excelente capacidad de procesamiento. Por otro lado, se pueden mantener las propiedades ventajosas de los otros componentes de la composición presentes en la composición. Por lo tanto, el polietileno de baja densidad según la presente invención se puede utilizar para mejorar la capacidad de procesamiento de diferentes composiciones que tienen diversas propiedades ventajosas, tales como buenas propiedades ópticas, buenas propiedades de sellado y buena resistencia a la abrasión. Aún además, las composiciones de la presente
25 invención pueden tener un estrechamiento bajo y una capacidad de procesamiento excelente a velocidades de línea elevadas (lo que significa estiramiento por extrusión y estabilidad de banda elevada) cuando se utilizan en el revestimiento por extrusión. En particular, el estrechamiento disminuye cuando aumenta la velocidad de línea, lo que da como resultado un rendimiento de revestimiento mejor a un mayor producción. Un estrechamiento bajo conduce a una cantidad baja de material de sustrato desperdiciado, dado que la parte no recubierta del sustrato necesita ser
30 cortada y descartada. El sustrato a revestir puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica, tal como papel, cartón, papel kraft, lámina metálica, lámina plástica y lámina de celofán. Para mejorar la adhesión entre el sustrato y una capa de polímero de revestimiento, se pueden utilizar los procedimientos conocidos habitualmente en la técnica, tales como el tratamiento con ozono de la película de polímero fundido, tratamiento con llama y tratamiento de corona del sustrato, se puede utilizar una capa adhesiva y se puede utilizar un promotor de la adhesión.

35 Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a presión elevada, en el que la polimerización se lleva a cabo mediante la reacción de monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 3 veces la cantidad utilizada convencionalmente. Sorprendentemente, mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales en la polimerización los inventores fueron capaces de producir un polietileno de baja densidad que presenta propiedades ventajosas.

45 Aún un objetivo adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a presión elevada mediante polimerización iniciada por radicales, en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente por acción de uno o más peróxidos, que comprenden los peróxidos de descomposición a baja temperatura, por
50 ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas que está por debajo de 100°C, en la que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, de 0,125 kg AO/tonelada de PE.

Aún un objetivo adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a presión elevada mediante polimerización iniciada por radicales, en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, que son peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos con una temperatura de vida media de 0,1 horas, que está por debajo de
55 100°C, en la que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, por tonelada de polietileno es, como mínimo, 0,125 kg AO/tonelada de PE, o como alternativa, como mínimo, 0,127 kg AO/tonelada de PE.

Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular por polimerización iniciada por radicales a presión elevada,
65 presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 a 2.500 bar, en el que la polimerización se lleva a cabo por reacción de monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos,

oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, es, como mínimo, 3 veces la cantidad utilizada convencionalmente. Mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales en la polimerización, sorprendentemente los inventores fueron capaces de producir un polietileno de baja densidad que presenta propiedades ventajosas.

5 Aún un objeto adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a presión elevada, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 a 2.500 bar, mediante polimerización iniciada por radicales, en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente por acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas que está por debajo de 100°C, en la que la cantidad utilizada de iniciadores de radicales, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, es, como mínimo, de 0,125 kg AO/tonelada de PE.

15 Aún un objetivo adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a presión elevada, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 a 2.500 bar, mediante polimerización iniciada por radicales en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, que son peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos con una temperatura de vida media de 0,1 horas que es inferior a 100°C, en la que la cantidad utilizada de iniciadores de radicales, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, por tonelada de polietileno es, como mínimo, de 0,125 kg AO/tonelada de PE, o como alternativa, como mínimo, 0,127 kg AO/tonelada de PE.

25 Además, la presente invención se refiere también a un procedimiento de polimerización en continuo de etileno para la introducción de un contenido elevado de vinilideno en un polietileno de baja densidad, en el que el vinilideno se introduce mediante la utilización de una cantidad de iniciadores de radicales, es decir, una cantidad de oxígeno activo utilizado que es, como mínimo, 3 veces la cantidad utilizada convencionalmente. Además, la polimerización en continuo de etileno, para la introducción de un contenido elevado de vinilideno en un polietileno de baja densidad, es una polimerización iniciada por radicales en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente por acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas que está por debajo de 100°C.

35 Una realización adicional da a conocer el procedimiento de polimerización en continuo de etileno para la introducción de un contenido elevado de vinilideno en un polietileno de baja densidad, polimerización de etileno que es una polimerización iniciada por radicales y la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente por acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas que está por debajo de 100°C, en el que la cantidad utilizada de iniciadores de radicales, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, es, como mínimo, de 0,125 kg AO/tonelada de PE, o como alternativa, como mínimo, 0,127 kg AO/tonelada de PE.

45 Otras realizaciones dan a conocer un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, o un procedimiento de polimerización en continuo de etileno, tal como se describe en el presente documento, en el que se utiliza un cóctel de iniciadores de radicales, que se compone de los siguientes iniciadores de radicales, de los que se da la temperatura de la vida media ($T_{1/2}$) de 0,1 horas para cada iniciador de radicales: iniciador A ($T_{1/2}$ 0,1 h a 75 - 90°C en clorobenceno), iniciador B ($T_{1/2}$ 0,1 h a 80 - 95°C en clorobenceno), iniciador C ($T_{1/2}$ 0,1 h a 105 - 125°C en clorobenceno), iniciador D ($T_{1/2}$ 0,1 h a 125 - 140°C en clorobenceno) e iniciador E ($T_{1/2}$ 0,1 h a 155 - 175°C en clorobenceno).

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para un proceso de revestimiento por extrusión, procedimiento que comprende el revestimiento por extrusión de un sustrato plano con una velocidad de línea, como mínimo, de 375 m/min mediante la extrusión del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato a una temperatura de desde 275°C hasta 330°C.

60 En un proceso de revestimiento por extrusión, un sustrato se reviste con el polímero. El sustrato es normalmente un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft o telas tejidas o no tejidas; una lámina metálica, tal como una lámina de aluminio; o una película de plástico, tal como una película de polipropileno, película de PET, película de PA o película de celofán orientadas biaxialmente. El polímero se extruye sobre el sustrato en movimiento a través de una boquilla plana. La masa fundida de polímero sale de la boquilla normalmente a una temperatura elevada, normalmente entre 275 y 330°C. Después de salir de la boquilla, la masa fundida de polímero se oxida cuando entra en contacto con el aire. La oxidación mejora la adhesión entre el revestimiento y el sustrato.

65

5 Cuando la masa fundida sale de la boquilla, la película de masa fundida se estira hacia abajo en una línea de contacto entre dos rodillos, el rodillo de presión y el rodillo de enfriamiento, situados por debajo de la boquilla. El sustrato, moviéndose a una velocidad que es mayor que el de la película de masa fundida, estira la película con el espesor requerido. La presión entre los dos rodillos fuerza a la película sobre el sustrato. Además, la película se
enfria y solidifica por la baja temperatura del rodillo de enfriamiento. La proporción de estiramiento por extrusión, que es uno de los parámetros característicos del procedimiento de revestimiento por extrusión, es la proporción entre la abertura de la boquilla y el grosor de la película de polímero sobre el sustrato.

10 En un proceso habitual de revestimiento por extrusión, el sustrato pasa a una velocidad elevada, normalmente más de 100 m/min o más de 300 m/min.

15 Se da una descripción del proceso de revestimiento por extrusión, por ejemplo, en Crystalline Olefin Polymers, part II, por R. A. V. Raff y K. W. Doak (Interscience Publishers, 1964), páginas 478 a 484, o Plastics Processing Data Handbook, por Dominick V. Rosato (Chapman & Hall, 1997), páginas 273 a 277.

El polietileno de baja densidad de la presente invención o la composición de la presente invención, pueden utilizarse en muchas aplicaciones tales como, por ejemplo, en el revestimiento por extrusión.

20 Según la presente invención, el artículo debe comprender un sustrato y, como mínimo, una capa de revestimiento por extrusión basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención o en la composición de la presente invención.

25 Tal como se ha mencionado anteriormente, el sustrato se reviste por extrusión y, de este modo se reviste, como mínimo, una superficie del sustrato. Sin embargo, queda dentro del alcance de la presente invención que ambos lados del sustrato, es decir, las superficies o lados exterior e interior del sustrato se revistan por extrusión. También está dentro del alcance de la presente invención que la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención o basada en la composición de la presente invención, esté en contacto directo con el sustrato o que entre el sustrato y la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, se inserte, como mínimo, una capa adicional, tal como una capa adhesiva.
30 También se incluyen las realizaciones en las que la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención o basada en la composición de la presente invención, se hayan sometido a tratamiento con ozono o tratamiento a la llama y/o el sustrato se haya sometido a tratamiento de corona, respectivamente, para mejorar la adhesión entre la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención o basada en la composición de la presente invención y el sustrato.

35 La capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, comprendida en el sustrato revestido por extrusión tiene, preferentemente, un espesor en el intervalo de 5 a 1.000 μm , más preferentemente en el intervalo de 10 a 100 μm . El espesor específico se seleccionará según la naturaleza del sustrato, sus condiciones esperadas de manipulación posterior y, lo más importante, la utilización posterior del producto final. Generalmente, el espesor del sustrato se puede ser elegir libremente y no tiene ningún efecto sobre el proceso de revestimiento. Por lo general, puede ser de 1 a 1.000 μm , por ejemplo de 5 a 300 μm .

45 Preferentemente, el proceso de revestimiento por extrusión se lleva a cabo utilizando técnicas de revestimiento por extrusión convencionales. Por lo tanto, el polietileno de baja densidad de la presente invención o la composición de la presente invención, se alimenta a un dispositivo de extrusión. Desde el extrusor, la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención o de la composición de la presente invención, pasa a través de una boquilla plana al sustrato a revestir. Debido a la distancia entre el labio de la boquilla y la línea de contacto, el plástico fundido se oxida en el aire durante un período corto de tiempo, lo que por lo general conduce a una adhesión mejorada entre el revestimiento y el sustrato. El sustrato revestido se enfría en un rodillo de enfriamiento, después de lo cual se pasa a los cortadores de bordes y se enrolla. Normalmente, la anchura de la boquilla depende del tamaño del extrusor utilizado. De este modo, con extrusores de 90 mm la anchura puede estar adecuadamente dentro del intervalo de 600 a 1.200 mm, con extrusores de 115 mm de 900 a 2.500 mm, con extrusores de 150 mm de 1.000 a 4.000 mm y con extrusores de 200 mm de 3.000 a 5.000 mm. Se puede conseguir una velocidad de línea de hasta 375 m/min y, preferentemente, de hasta 350 m/min, por ejemplo 300 a 325 m/min. La temperatura de la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención o de la composición de la presente invención, está normalmente entre 275 y 330°C. Es posible, además, utilizar una línea de revestimiento con, como mínimo, dos extrusores para hacer posible la producción de revestimientos de varias capas con diferentes polímeros. También es posible una disposición para tratar la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención o de la composición de la presente invención, al salir de la boquilla para mejorar la adhesión, por ejemplo, por tratamiento con ozono y el sustrato con tratamiento de corona o tratamiento a la llama. Para el tratamiento de corona, por ejemplo, se pasa el sustrato entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, con un voltaje tan elevado, por lo general un voltaje alterno (aproximadamente 10.000 V y 10.000 Hz) aplicado entre los electrodos, que pueden tener lugar descargas en aerosol o de corona.

5 Una realización adicional de la presente invención da a conocer un procedimiento para un proceso de revestimiento por extrusión, procedimiento que comprende el revestimiento por extrusión de un sustrato plano con una velocidad de línea, como mínimo, de 350 m/min, mediante la extrusión del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato a una temperatura desde 275°C hasta 330°C.

10 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un procedimiento para un proceso de revestimiento por extrusión, procedimiento que comprende el revestimiento por extrusión de un sustrato plano con una velocidad de línea, como mínimo, de 325 m/min, mediante la extrusión del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato a una temperatura desde 275°C hasta 330°C.

15 Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un procedimiento para un proceso de revestimiento por extrusión, procedimiento que comprende el revestimiento por extrusión de un sustrato plano con una velocidad de línea, como mínimo, de 300 m/min, mediante la extrusión de polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato a una temperatura desde 275°C hasta 330°C.

20 Con el procedimiento para el proceso de revestimiento por extrusión, procedimiento que comprende la extrusión de polietileno de baja densidad de la presente invención, se ha demostrado sorprendentemente que es posible utilizar un polietileno de baja densidad de un origen de reactor tubular en un procedimiento de revestimiento por extrusión y conseguir alcanzar buenas propiedades de estrechamiento, que generalmente son insatisfactorias para un LDPE tubular fabricado tradicionalmente. Además del buen estrechamiento también se obtiene una buena estabilidad de banda, en la que no se nota oscilación de bordes, a una velocidad lineal de 300 m/min y en el que se obtiene un peso de revestimiento homogéneo.

Se define que la oscilación de bordes ha empezado a la velocidad de línea a la que los bordes de la banda se mueven 2 mm o más.

30 Una realización adicional da a conocer un artículo, por ejemplo, un artículo de extrusión, que comprende, como mínimo, una capa de polietileno de baja densidad de la presente invención o, como mínimo, una capa de la composición de la presente invención.

35 Un objetivo de la presente invención es la utilización de un polietileno de baja densidad de la presente invención, o la utilización de una composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención en, por ejemplo, revestimiento por extrusión, laminación por extrusión, soplado de película, moldeado de película, extrusión de alambre y de cable, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión de tubos.

40 Un objetivo adicional de la presente invención es la utilización de un polietileno de baja densidad de la presente invención, o la utilización de una composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, en el revestimiento por extrusión.

Descripción de los procedimientos analíticos

45 **Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares (Mn, Mw, MWD) - GPC**

Se utilizó un GPC PL 220 (Agilent) equipado con un detector de índice de refracción (RI), un viscosímetro puente de cuatro capilares en línea (PL-400 BV-HT) y un detector de dispersión de luz dual (detector de dispersión de luz PL-LS 15/90) con ángulos de 15° y de 90°. Columnas de Agilent 3x Olexis y 1x Olexis Guard como fase estacionaria y se aplicó 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-tercbutil-4-metil-fenol) como fase móvil a 160°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron por análisis 200 µl de solución de muestra. Todas las muestras se prepararon disolviendo 8,0 - 12,0 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para el PP o 3 horas para el PE a 160°C con agitación suave continua. Se determinó la concentración inyectada de la solución de polímero a 160°C ($c_{160^{\circ}\text{C}}$) de la siguiente manera.

55

$$c_{160^{\circ}\text{C}} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

Con: W_{25} (peso de polímero) y V_{25} (volumen de TCB a 25°C).

60 Las constantes de los detectores correspondientes, así como los volúmenes de retraso entre detectores se determinaron con un patrón de PS estrecho (MWD = 1,01) con una masa molar de 132.900 g/mol y una viscosidad

de 0,4789 dl/g. El correspondiente dn/dc para el patrón de PS utilizado en TCB es 0,053 cm³/g. El cálculo se realizó utilizando el software SEC Cirrus Multi-Offline versión 3.2 (Agilent).

La masa molar a cada sección de elución se calculó utilizando el ángulo de dispersión de luz de 15°. La recopilación de datos, el procesamiento de datos y el cálculo se realizaron utilizando el software SEC Cirrus Multi-Offline versión 3.2. El peso molecular se calculó utilizando la opción en el software Cirrus "usar ángulo LS 15" en el campo "opciones de cálculo de muestra subcampo datos de sección de MW". El dn/dc utilizado para la determinación del peso molecular se calculó a partir de la constante del detector de RI, la concentración c de la muestra y el área de respuesta del detector de la muestra analizada.

Este peso molecular en cada sección se calcula de la manera que es descrita por C. Jackson y H. G Barth (C. Jackson y HG Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C. S. Wu, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, pág.103) a un ángulo bajo. Para la región molecular baja y elevada en las que, respectivamente, se consiguió menos señal del detector de LS o del detector de RI, se utilizó un ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el peso molecular correspondiente. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste lineal.

Se determinaron los pesos moleculares promedio (Mz, Mw y Mn), distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, que se describe por el índice de polidispersidad, PDI = Mw/Mn (en la que Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso) por cromatografía de permeación de gel (GPC) según la norma ISO 16014-4: 2003 y ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

Para un intervalo de volúmenes de elución constante ΔV_i , en el que A_i y M_i son el área de la sección del pico cromatográfico y el peso molecular de poliolefina (MW), determinado por GPC-LS.

Índice de fluidez

El índice de fluidez del polietileno de baja densidad se determinó según la norma ISO 1133 a 190°C con una carga de 2,16 kg (MFR). El índice de fluidez es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo normalizado a la norma ISO 1133 extruye en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 190°C con una carga de 2,16 kg.

Módulo de almacenamiento (G')

Mediciones de cizallamiento dinámico (mediciones de barrido de frecuencia)

La caracterización de polímeros fundidos por medio de mediciones de cizallamiento dinámico cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de tensión controlada Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas a 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en placas moldeadas por compresión, utilizando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizallamiento oscilatorio se realizaron a 190°C aplicando una gama de frecuencias entre 0,01 y 600 rad/s y estableciendo un espacio de 1,3 mm.

En un experimento de cizallamiento dinámico, la probeta se somete a una deformación homogénea a una deformación por esfuerzo cortante o tensión de cizallamiento que varía de forma sinusoidal o (modo de esfuerzo y tensión controlados, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a un esfuerzo sinusoidal que puede expresarse por

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

(1)

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta a la tensión sinusoidal resultante puede darse por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

5 en la que
 σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente
 ω es la frecuencia angular
 δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdidas entre la deformación aplicada y la respuesta a la tensión)
 t es el tiempo

10 Los resultados de los ensayos dinámicos se expresan normalmente por medio de varias funciones reológicas diferentes, es decir, el módulo G' de almacenamiento de cizallamiento, el módulo G'' de pérdida de cizallamiento, el módulo G^* de cizallamiento complejo, la viscosidad η^* de cizallamiento complejo, la viscosidad η' de cizallamiento dinámico, el componente fuera de la fase de la viscosidad η'' de cizallamiento complejo y la tangente de pérdida, tan δ , que se pueden expresar tal como sigue:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen}\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (8)$$

20 Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también se puede determinar otros parámetros reológicos tales como el llamado índice de elasticidad $EI(x)$. El índice de elasticidad $EI(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' determinado para un valor de módulo de pérdida, G'' de x kPa y puede ser descrito mediante la ecuación (9).

$$EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) \text{ [Pa]} \quad (9)$$

30 Por ejemplo, el EI (5 kPa) se la define mediante el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado por un valor de G'' igual a 5 kPa

Referencias:

35 [1] "Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E. L., Lehtinen, A., J. Tanner, Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11º (1992), 1, 360-362

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E. L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

40 [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, págs. 701-754, 1998.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía de RMN

45 La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se utilizó para cuantificar el contenido de grupos insaturados presentes en los polímeros.

ES 2 606 768 T3

5 Se registraron espectros de RMN de ^1H cuantitativos en solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que funcionaba a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de 10 mm de excitación selectiva optimizado para ^{13}C , a 125°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) utilizando aproximadamente 3 mg de Hostanox 03 (No. CAS. 32509-66-3) como estabilizante. Se utilizó un solo pulso de excitación estándar utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 10 s y rotación de la muestra de 10 Hz. Se adquirió un total de 128 fenómenos transitorios por espectro utilizando 4 exploraciones ficticias. Esta configuración se eligió principalmente por la elevada resolución necesaria para la cuantificación de la insaturación y la estabilidad de los grupos vinilideno, {he10a, busico05a} Todos los desplazamientos químicos se refirieron internamente a la señal resultante del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

15 Se observaron señales características que correspondían a la presencia de grupos vinilo terminales (R-CH=CH_2) y se cuantificó la cantidad de grupos vinilideno utilizando la integral de los protones Va y Vb terminales acoplados a 4,95, 4,98 y 5,00 y 5,05 ppm, respectivamente, contabilizando el número de sitios de notificación por grupo funcional:

$$\text{Nvinilo} = (\text{IVa} + \text{IVb}) / 2$$

20 El contenido de grupos vinilo se calculó como la fracción de grupo vinilo en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$\text{Uvinilo} = \text{Nvinilo} / \text{Ctotal}$$

25 Se observaron las señales características que correspondían a la presencia de grupos vinilideno internos ($\text{RR}'\text{C} = \text{CH}_2$) y la cantidad de grupos vinilideno se cuantificó mediante la integral de los dos protones terminales D a 4,74 ppm que representan el número de sitios de notificación por grupo funcional:

$$\text{Nvinilideno} = \text{ID} / 2$$

30 El contenido de grupos vinilideno se calculó como la fracción de grupo vinilideno en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$\text{Uvinilideno} = \text{Nvinilideno} / \text{Ctotal}$$

35 Se observaron las señales características que correspondían a la presencia de grupos vinileno cis internos ($\text{E-RCH} = \text{CHR}'$) y la cantidad de grupos vinileno cis se cuantificó utilizando la integral de los dos protones C a 5,39 ppm que representan el número de sitios de notificación por grupo funcional:

$$\text{Ncis} = \text{IC} / 2$$

40 El contenido de grupos vinileno cis se calculó como la fracción de grupos vinileno cis en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$\text{Ucis} = \text{Ncis} / \text{Ctotal}$$

45 Se observaron las señales características que correspondían a la presencia de grupos vinileno trans internos ($\text{Z-RCH} = \text{CHR}'$) y la cantidad de grupos vinileno trans se cuantificó utilizando la integral de los dos protones T en 5,45 ppm que representa el número de sitios de notificación por grupo funcional:

$$\text{Ntrans} = \text{IT} / 2$$

50 El contenido de grupos vinileno trans se calculó como la fracción de grupos de vinileno trans en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$\text{Utrans} = \text{Ntrans} / \text{Ctotal}$$

55 La cantidad total de carbono se calculó a partir de la integración total alifática entre 2,85 y - 1,00 que representa el número de núcleos de notificación y la compensación por los sitios relacionados con insaturación no incluidos en esta región:

$$\text{Ctotal} = (1/2) * (\text{Ialifático} + \text{Nvinilo} + \text{Nvinilideno} + \text{Ncis} + \text{Ntrans})$$

60 La cantidad total de grupos insaturados se calculó como la suma de los grupos insaturados individuales observados y de este modo, ya notificados en relación con el número total de átomos de carbono presentes:

$$\text{Utotal} = \text{Uvinilo} + \text{Uvinilideno} + \text{Ucis} + \text{Utrans}$$

65

El contenido de insaturación se da como cantidad de grupos insaturado/100k C, en el que 100k C significa 100.000 átomos de carbono.

5 El contenido relativo de un grupo insaturado específico (x) se notifica como la fracción o porcentaje de un grupo insaturado dado, con respecto a la cantidad total de grupos insaturados:

$$[Ux] = Ux / Utotal$$

10 Referencias

he10a
He, Y., Qiu, X, y Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.

15 busico05a
Busico, V. y otros, Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

Ejemplos

20 Se produjo un polietileno de baja densidad mediante polimerización por radicales en un reactor tubular de tres zonas, de alimentación frontal. Los agentes de transferencia de cadena utilizados fueron una mezcla de aldehído propiónico y propileno. La presión en el reactor fue 220-285 MPa y las temperaturas máximas estuvieron en el intervalo de 250 a 315°C.

Material A

25 Ejemplo de la presente invención

La mezcla de iniciador utilizada estaba compuesta por los siguientes iniciadores de radicales (la temperatura de vida media de 0,1 horas (T_{1/2}) dada para cada iniciador de radicales):

30 Iniciador A (T_{1/2} 0,1 h a 75 - 90°C en clorobenceno), iniciador B (T_{1/2} 0,1 h a 80 - 95°C en clorobenceno), iniciador C (T_{1/2} 0,1 h a 105 - 125°C en clorobenceno), iniciador D (T_{1/2} 0,1 h a 125 - 140°C en clorobenceno) e iniciador E (T_{1/2} 0,1 h a 155 - 175°C en clorobenceno).

35 Se prepararon tres mezclas, una para cada zona de reacción, de los peróxidos orgánicos (A-E) disueltos en isododecano y se utilizaron como iniciadores de polimerización.

40 Zona 1 (iniciador A 50-150 kg/tonelada de mezcla, iniciador B 50-150 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 50-150 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 30-100 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 20-100 kg/tonelada de mezcla)

Zona 2 (Iniciador A 0-50 kg/tonelada de mezcla, Iniciador B 0-50 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 80-150 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 80-150 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 80-150 kg/tonelada de mezcla)

45 Zona 3 (Iniciador A 0-50 kg/tonelada de mezcla, Iniciador B 0-50 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 0-100 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 0-100 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 0-100 kg/tonelada de mezcla)

50 Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno a la parte frontal del reactor. El oxígeno activo añadido procedente de los peróxidos orgánicos fue de, aproximadamente, 0,13 kg de oxígeno activo/tonelada de polietileno. La polimerización produjo, aproximadamente, 9.300 kg de polímero/h.

El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales que el polímero formado tenía un índice de fluidez de aproximadamente 4 g/10 min según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

55 La densidad del polímero producido fue de 918 kg/m³ según la norma ISO 1183.

Material B

Ejemplo comparativo

60 El cóctel de iniciador utilizado estaba compuesto por los siguientes iniciadores de radicales (la temperatura de vida media de 0,1 horas (T_{1/2}) dada para cada iniciador de radicales):

65 Iniciador A (T_{1/2} 0,1 h a 75 - 90°C en clorobenceno), iniciador B (T_{1/2} 0,1 h a 80 - 95°C en clorobenceno), iniciador C (T_{1/2} 0,1 h a 105 - 125°C en clorobenceno), iniciador D (T_{1/2} 0,1 h a 125 - 140°C en clorobenceno) e iniciador E (T_{1/2} 0,1 h a 155 - 175°C en clorobenceno).

Se utilizaron tres mezclas, una para cada zona de reacción, de los peróxidos orgánicos disueltos en isododecano como iniciadores de radicales.

5 Zona 1 (iniciador A 20-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador B 15-25 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 20-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 15-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 10-40 kg/tonelada de mezcla)

Zona 2 (Iniciador A 15-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador B 15-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 15-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 15-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 20-40 kg/tonelada de mezcla)

10 Zona 3 (Iniciador A 0-20 kg/tonelada de mezcla, Iniciador B 5-20 kg/tonelada de mezcla, Iniciador C 0-20 kg/tonelada de mezcla, Iniciador D 10-35 kg/tonelada de mezcla, Iniciador E 10-40 kg/tonelada de mezcla). Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno a la parte frontal del reactor. La polimerización produjo, aproximadamente, 7.700 kg de polímero/h. El oxígeno activo añadido fue 0,04 kg de oxígeno activo/tonelada de polietileno.

15 El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales que el polímero formado tenía un índice de fluidez de, aproximadamente, 5 g/10 min según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

La densidad del polímero producido fue de 920 kg/m³ según la norma ISO 1183.

20 El módulo de almacenamiento G' a un módulo de pérdida G'' = 5 kPa del polietileno de baja densidad de la presente invención, es decir, el material A, es generalmente más elevado que el de los materiales tubulares estándar, por ejemplo, el material B, producidos con técnicas convencionales. A partir de los ejemplos, véase la tabla 1, resulta también evidente que el estrechamiento se reduce por el aumento de G' (5 kPa).

25 Ejemplos de revestimiento por extrusión

Ensayo

30 En un ensayo se puso a prueba el comportamiento del flujo en estado fundido de las composiciones de polímero, es decir, los materiales A y B.

35 Se realizaron series de revestimiento por extrusión en una línea de revestimiento por coextrusión Beloit. Ésta tenía una boquilla EBR de Peter Cloeren y un bloque de alimentación de cinco capas. La anchura de la abertura de la línea de boquilla fue de 850 a 1.000 mm, la anchura máxima del sustrato fue de 800 mm y la velocidad de línea se mantuvo a 100 m/min.

Se analizó el comportamiento de revestimiento por extrusión de las composiciones de polímero, es decir, los materiales A y B.

40 En la línea de revestimiento, encima de papel Kraft UG que tiene un peso de base de 70 g/m², se recubrió con una capa de una composición de polímero según la presente invención que tenía un peso de base de 10 g/m². La temperatura de la composición de polímero fundida, es decir, en estado fundido de los materiales A o B, se fijó a 320°C.

45 Se llevaron a cabo pruebas de estiramiento por extrusión de los materiales A y B mediante el aumento de la velocidad de la línea paso a paso hasta que se produjo inestabilidad de la banda. El peso del revestimiento (cantidad de polímero sobre el sustrato en g/m²) se mantuvo a 10 g/m². La inestabilidad de la banda se controló visualmente a través de la cantidad de oscilación de borde y las variaciones en el peso del revestimiento. Se marcaron muestras en la banda revestida a intervalos de 100 m/min, a partir de 100 m/min hasta que se produjo inestabilidad de banda. Se tomaron muestras de la bobina y posteriormente se midió el estrechamiento. El estrechamiento se define como la diferencia en la anchura de la abertura de la boquilla y la anchura del revestimiento sobre el sustrato.

55 La capacidad de procesamiento se mejora con el aumento de alimentación de oxígeno activo. A una alimentación de oxígeno activo superior, el material producido en un reactor tubular tiene sorprendentemente un equilibrio de estrechamiento y estiramiento por extrusión similar al equilibrio de estrechamiento y estiramiento por extrusión que es conocido de los materiales de revestimiento por extrusión tradicionales producidos en reactor de autoclave.

Tabla 1

Material	MFR (190°C, 2,16 kg/10 min)	Oxígeno activo/ tonelada de PE	Estrechamiento a 400 m/min	Oscilación de borde comienza a (m/min)	Mw/Mn	G' (5 kPa)	Vinilideno / 100k C
A	4,0	0,129	79	400	18,9	3.365	25,9
B	4,8	0,040	114	200	6,6	2.650	12,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 900-935 kg/m³, medida según la norma ISO 1183, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn, medida según la norma ISO 16014-4:2003 y la norma ASTM D 6474-99, que es mayor que 15, un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), medido según las normas ISO 6721-1 y 6721-10, que está por encima de 3.000, y un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 15/100k C.
- 10 2. Polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1, en el que el polietileno de baja densidad es un homopolímero de etileno.
- 15 3. Polietileno de baja densidad, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el polietileno de baja densidad tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es superior a 3,0 g/10 min.
- 20 4. Polietileno de baja densidad, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que el polietileno de baja densidad tiene un módulo de almacenamiento G' (5 kPa), que está por encima de 3.300.
- 25 5. Composición que comprende el polietileno de baja densidad, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en la que la composición es útil en revestimiento por extrusión.
- 30 6. Composición, según la reivindicación 5, que comprende el polietileno de baja densidad en una cantidad del 5 al 40% en peso, basado en el peso total de la composición, y comprende además, como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, seleccionándose el, como mínimo, un polímero de olefina entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.
- 35 7. Procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a presión elevada, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, **caracterizado porque** la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 0,125 kg AO/tonelada de PE.
- 40 8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que dicha presión elevada es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 a 2.500 bar.
- 45 9. Procedimiento, según las reivindicaciones 7 u 8, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más peróxidos, que comprende peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas por debajo de 100°C.
- 50 10. Procedimiento de polimerización de etileno continuo para la introducción de un vinilideno en un polietileno de baja densidad, en el que la polimerización de etileno es una polimerización iniciada por radicales que se lleva a cabo haciendo reaccionar el monómero de etileno por acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad utilizada de iniciadores de radicales, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, de 0,125 kg AO/tonelada de PE, o 0,127 kg AO/tonelada de PE.
- 55 11. Procedimiento de polimerización en continuo de etileno, según la reivindicación 10, en el que la polimerización de etileno se lleva a cabo por acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas que está por debajo de 100°C.
12. Artículo, por ejemplo, artículo de extrusión, que comprende, como mínimo, una capa de polietileno de baja densidad, según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, o la composición, según las reivindicaciones 5 ó 6.
13. Utilización de un polietileno de baja densidad, según las reivindicaciones **1, 2, 3 ó 4**, o utilización de una composición, según las reivindicaciones **5 ó 6**, en revestimiento por extrusión.