

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 852**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/US2013/062816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO2014058657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13774908 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2906624**

54 Título: **Composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, y películas preparadas a partir de la misma**

30 Prioridad:

12.10.2012 US 201261713092 P

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

02.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
WANG, JIAN;
BAFNA, AYUSH A.;
TAMBLING, TROY M. y
REIB, ROBERT N.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 614 852 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, y películas preparadas a partir de la misma

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, y películas preparadas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

- 10 El uso de materiales poliméricos tales como composiciones a base de etileno en un procedimiento de película soplada por extrusión es bien conocido. El procedimiento de película soplada por extrusión emplea un extrusor que calienta, funde y transporta el material polimérico fundido y lo fuerza a través de una boquilla anular. La película a base de etileno es estirada desde la boquilla y conformada en la forma de un tubo, y finalmente se hace pasar a través de un par de rodillos de estiramiento o de presión. Después se introduce aire comprimido interno desde el mandril, provocando que el tubo aumente en diámetro formando una burbuja del tamaño deseado. Así, la película soplada es estirada en dos direcciones, a saber, en la dirección axial, es decir, mediante el uso de aire forzado que expande el diámetro de la burbuja, y en la dirección a lo largo de la burbuja, es decir, mediante la acción de un elemento de enrollado que tira de la burbuja a través de la maquinaria. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar el fundido según sale de la boquilla. La anchura de la película es variada introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo así el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de estiramiento o el rodillo de presión para controlar la velocidad de disminución por estiramiento.

Después la burbuja se colapsa en dos capas dobladas de película inmediatamente después de pasar a través del rodillo de estiramiento o de presión. Después la película fría puede ser procesada adicionalmente por corte o sellado para producir diversos productos para el consumidor.

- 25 A pesar de los esfuerzos de investigación en la producción de los materiales poliméricos adecuados para películas sopladas, hay aún una necesidad de una composición de polietileno lineal de baja densidad que tenga propiedades físicas mejoradas, a la vez de mantener procesabilidades aceptables.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, y películas preparadas a partir de la misma.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, que comprende: (a) menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, una insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.

- 40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: (a) menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, una insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.

Descripción detallada de la invención

- 50 La presente invención proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, y películas preparadas a partir de la misma. La composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película comprende: (a) menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el

intervalo de 2,2 a 3, una insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.

Composición de polietileno lineal de baja densidad

- 5 La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente exenta de ninguna ramificación de cadena larga, y preferiblemente, la composición de polietileno lineal de baja densidad está exenta de ninguna ramificación de cadena larga. Sustancialmente exenta de ninguna ramificación de cadena larga, como se emplea en la presente memoria, se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad sustituida preferiblemente con menos que 0,1 ramas de cadena larga por 1.000 carbonos totales, y más preferiblemente, menos que 0,01 ramas de cadena larga por 1.000 carbonos totales.

El término (co)polimerización, como se emplea en la presente memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p.ej. uno o más comonómeros de α -olefina. Así, el término (co)polimerización se refiere tanto a polimerización de etileno como copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, p.ej. uno o más comonómeros de α -olefina.

- 15 La composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para película soplada según la presente invención (LLDPE) comprende (a) menos que o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 65 por ciento, al menos 70 por ciento, o al menos 80 por ciento, o al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos que 35 por ciento, por ejemplo, menos que 25 por ciento, o menos que 20 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

- 20 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,905 a 0,925 g/cm³ están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,905, 0,908, 0,910 o 0,912 g/cm³ hasta un límite superior de 0,918, 0,919, 0,920, 0,922, o 0,925 g/cm³.

- 25 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.

- 30 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) (medida según el método de cromatografía de permeación en gel (GPC) convencional) en el intervalo de 2,5 a 4,5. Todos los valores individuales y subintervalos de 2,5 a 4,5 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,0 hasta un límite superior de 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.

- 35 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 3 g/10 minutos están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,4, 0,5 o 0,6 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,2, 2,5 o 3,0 g /10 minutos.

- 40 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50.000 a 250.000 daltons. Todos los valores individuales y subintervalos de 50.000 a 250.000 daltons están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 daltons hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 daltons.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) (medida según el método GPC convencional) en el intervalo de 2,2 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos de 2,2 a 3 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria.

- 45 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos menores que 0,1 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo menor que 0,08 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.

- 50 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos menores que 35 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos que 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más
- 55

comonómeros de α -olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos que 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;

5 Los comonómeros de α -olefina tienen típicamente no más que 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los uno o más comonómeros de α -olefina pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

10 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 75 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos que 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

15 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos menores que o iguales a 100 ppm están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 6 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 1 parte en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o, como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos que o igual a 0,25 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Los residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con patrones de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un grosor de aproximadamente 0,95 cm (3/8 de pulgada) para la medida por rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tal como por debajo de 0,1 ppm, el ICP-AES sería un método adecuado para determinar residuos de metal presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad no tiene sustancialmente contenido de cromo, circonio o titanio, esto es, no están presentes estos metales, o están presentes solamente en lo que sería considerado por los expertos en la técnica como cantidades traza, tal como, por ejemplo, menos que 0,001 ppm.

55 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además componentes adicionales, tales como otros polímeros y/o aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes neutralizadores a base de hidrotalcita, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizadores de UV, nucleadores y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno inventiva puede contener cualesquiera cantidades de aditivos. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0 a 10 por ciento en peso están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja

densidad puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos;

Puede emplearse cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de polimerización en fase gaseosa, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, procedimiento de polimerización en fase de disolución, y combinaciones de los mismos, usando uno o más reactores convencionales, p.ej. reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualesquiera combinaciones de los mismos. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede producirse por el procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un único reactor de fase gaseosa; sin embargo, la producción de tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad no se limita al procedimiento de polimerización en fase gaseosa, y puede emplearse cualquiera de los procedimientos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, p.ej. un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, las una o más corrientes de alimentación son combinadas entre sí, y el gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p.ej. una o más α -olefinas, son hechos fluir o circular continuamente a través del reactor de polimerización por cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p.ej. una o más α -olefinas, puede ser alimentado a través de una placa distribuidora para fluidizar el lecho en un procedimiento de fluidización continua.

En la producción, un sistema catalítico de metaloceno a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como se describe en lo sucesivo en más detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases y/o líquidos inertes, p.ej. N_2 , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, p.ej. estearilamina etoxilada o diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos, son alimentados continuamente a un reactor, p.ej. un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga, y/o compresores de reciclado. La temperatura en el reactor está típicamente en el intervalo de 70 a 115 °C, preferiblemente 75 a 110 °C, más preferiblemente 75 a 100 °C, y la presión está en el intervalo de 1,5 a 3,0 MPa (15 a 30 atm), preferiblemente 1,7 a 2,6 MPa (17 a 26 atm). Una placa distribuidora en el fondo del lecho del polímero proporciona un flujo uniforme del monómero, comonómero y corriente de gases inertes que fluyen hacia arriba. También puede estar provisto un agitador mecánico para proporcionar un contacto entre las partículas sólidas y la corriente gaseosa de comonómero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad gaseosa; permitiendo así que el polímero granular se separe de los gases que fluyen hacia arriba. Los gases no reaccionados son enfriados después para retirar el calor de polimerización, recomprimidos, y reciclados después al fondo del reactor. Una vez que los hidrocarburos residuales son retirados, y la resina es transportada en atmósfera de

N_2 a un recipiente de purga, puede introducirse humedad para reducir la presencia de cualesquiera reacciones catalizadas residuales con O_2 antes de que la composición de polietileno lineal de baja densidad sea expuesta al oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede ser transferida después a un extrusor para ser granulada. Tales técnicas de granulación son conocidas generalmente. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede ser además cribada en estado fundido. Posteriormente al procedimiento de fusión en el extrusor, la composición fundida se hace pasar a través de una o más cribas activas, posicionadas en series de más que una, teniendo cada criba activa un tamaño de retención micrométrica de 2 μm a 400 μm (2 a 4×10^{-5} m), y preferiblemente 2 μm a 300 μm (2 a 3×10^{-5} m), y lo más preferiblemente 2 μm a 70 μm (2 a 7×10^{-6} m), a un flujo de masa de 1,0 a 20 kg/s/m² (5 a 100 lb/hr/in²). Tales cribado en fusión adicional se describe en la patente de EE.UU. N° 6.485.662.

En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas y partículas de composición catalítica fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en la forma de alimentación de reconstitución y fluido de

reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de reconstitución incluye monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, y también puede incluir agentes de condensación como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.543.399, la patente de EE.UU. N° 5.405.922, y la patente de EE.UU. N° 5.462.999.

5 El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, preferiblemente partículas de polietileno, generadas por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual a o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área de sección transversal. Es dependiente por tanto de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad gaseosa superficial a través del lecho debe exceder del flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad gaseosa superficial es al menos dos veces la velocidad de flujo mínimo. Habitualmente, la velocidad gaseosa superficial no excede de 1,5 m/s, y usualmente es suficiente no más que 0,23 m/s (0,76 ft/s).

15 En general, la relación de altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 2:1 a 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar hasta relaciones más grandes o más pequeñas, y depende de la capacidad de producción deseada. El área de sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicado por el área de sección transversal de la zona de reacción.

20 La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interior más grande que la zona de reacción, y puede tener una forma estrechada cónicamente. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al área de sección transversal aumentada. Esta reducción en velocidad del gas deja caer las partículas arrastradas en el lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que sale de la cabeza del reactor es la corriente de gas de reciclado.

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

30 Preferiblemente, la corriente de reciclado es devuelta al reactor y al lecho fluidizado mediante una placa distribuidora de gas. Está instalado preferiblemente un deflector de gas en la entrada al reactor para impedir que las partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida, y para impedir la acumulación de líquido en el fondo del reactor, así como para facilitar transiciones fáciles entre procedimientos que contengan líquido en la corriente de gas de reciclado y los que no, y viceversa. Tales deflectores se describen en la patente de EE.UU. N° 4.933.149 y la patente de EE.UU. N° 6.627.713.

35 El sistema catalítico a base de hafnio usado en el lecho fluidizado es almacenado preferiblemente para servicio en un reservorio bajo un manto de un gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema catalítico a base de hafnio puede añadirse al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y por cualquier medio adecuado, y se añade preferiblemente al sistema de reacción bien directamente en el lecho fluidizado o bien corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más lejano corriente abajo en relación al flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador es alimentado al lecho o la línea de reciclado desde un dispensador. El sistema catalítico a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferiblemente, el sistema catalítico a base de hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con las partículas del polímero. Inyectar el sistema catalítico a base de hafnio en un punto por encima de la placa distribuidora facilita la operación de un reactor de polimerización de lecho fluidizado.

Los monómeros pueden ser introducidos en la zona de polimerización de diversas maneras, que incluyen, pero no se limitan a, inyección directa mediante una boquilla en el lecho o la línea de gas de reciclado. Los monómeros también pueden ser rociados sobre la parte superior del lecho mediante una boquilla posicionada por encima del lecho, lo que puede ayudar a eliminar algo de sobrante de finos mediante la corriente de gas de reciclado.

50 Puede alimentarse fluido de reconstitución al lecho mediante una línea independiente al reactor. La composición de la corriente de reconstitución se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado, y la composición de la corriente de reconstitución se ajusta de manera correspondiente para mantener una composición gaseosa esencialmente estacionaria dentro de la zona de reacción. El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclado para mantener las relaciones de los componentes de la corriente de alimentación. Tal equipo está disponible en el mercado en una amplia variedad de fuentes. El analizador de gas está posicionado típicamente para recibir gas desde un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

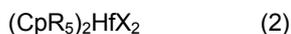
- La velocidad de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad puede ser controlada convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición catalítica, la inyección del activador, o ambos. Dado que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición catalítica cambiará la velocidad de reacción y por tanto la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que entra en el reactor se ajusta para adaptar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Una completa instrumentación, tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclado, es, por supuesto, útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para permitir al operador o bien a un sistema de control automático convencional hacer un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de reciclado.
- Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado es mantenido a una altura esencialmente constante extrayendo una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en partículas. Dado que la velocidad de generación de calor está relacionada directamente con la velocidad de formación de producto, una medida del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la velocidad de formación de la composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido constante si no está presente líquido vaporizable, o está presente en cantidades despreciables, en el fluido de entrada.
- En la descarga del producto polimérico en partículas del reactor, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Hay numerosas maneras conocidas en la técnica para llevar a cabo esta separación. Se describen y reivindican sistemas de descarga de producto que pueden emplearse alternativamente en la patente de EE.UU. N° 4.621.952. Tal sistema emplea típicamente al menos un par (paralelo) de tanques que comprende un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase de gas separado devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cercano a la parte superior del lecho fluidizado.
- En la realización del reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluidizado en la presente memoria varía de 70 °C, o 75 °C, o 80 °C. a 90 °C, o 95 °C, o 100 °C, o 110 °C, o 115 °C, en donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor es operada a la temperatura más alta que sea factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno inventiva dentro del reactor y el atascamiento que pueda ocurrir en el reactor o la(s) línea(s) de reciclado.
- El procedimiento anterior es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de otra(s) α -olefina(s).
- Para mantener una productividad catalítica adecuada en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial a o mayor que 1.100 kPa (160 psia), o 1.300 kPa (190 psia), o 1.380 kPa (200 psia), o 1.450 kPa (210 psia), o 1.515 kPa (220 psia).
- El comonomero, p.ej. uno o más comonomeros de α -olefina, si está presente en el reactor de polimerización, está presente en cualquier nivel que consiga el porcentaje en peso de incorporación deseado del comonomero en el polietileno acabado. Esto se expresa como una relación molar de comonomero a etileno como se describe en la presente memoria, que es la relación de la concentración de gas de moles de comonomero en el gas de reciclado a la concentración de gas de moles de etileno en el gas de reciclado. En una realización de la producción de la composición de polietileno inventiva, el comonomero está presente con el etileno en el gas de reciclado en un intervalo de relaciones molares de 0 a 0,1 (comonomero:etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0 a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización;
- También puede añadirse gas hidrógeno al (a los) reactor(es) de polimerización para controlar las propiedades finales (p.ej., I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva. En una realización, la relación de hidrógeno a monómero de etileno total (ppm H_2 / % mol C_2) en la corriente de gas de circulación está en un intervalo de 0 a 60:1 en una realización; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1 (25) en otra realización; de 7:1 (7) a 22:1 (22).
- En una realización, el procedimiento para producir una composición de polietileno lineal de baja densidad comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio por un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de este modo la composición de polietileno lineal de baja densidad.
- El sistema catalítico a base de hafnio, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema catalítico a base de hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de tipo mono-, bis- o tris-ciclopentadienilo de hafnio. En

una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (p.ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente de hafnoceno es un bis-ciclopentadienil-hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil-hafnocenos con puente y sin puente no sustituidos, y bis-indenil-hafnocenos con puente y sin puente no sustituidos. El término "no sustituidos", como se emplea en la presente memoria, significa que hay sólo grupos hidruro unidos a los anillos, y ningún otro grupo. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención puede representarse por la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



en donde n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo unida al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alqueniilos C₂ a C₁₂; y en donde cuando n es 2, cada Cp puede estar unido uno a otro mediante un grupo formador de puente A seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C₁ a C₅, oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquilenos C₁ a C₅ incluye grupos puente etileno (--CH₂CH₂--); un ejemplo de un grupo formador de puente de alquilamina incluye metilamida (--(CH₃)N--); un ejemplo de un grupo formador de puente de silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo (--(CH₃)₂Si--); y un ejemplo de un grupo formador de puente de siloxil-hidrocarburo incluye (--O--(CH₃)₂Si--O--). En una realización particular, el componente de hafnoceno se representa por la fórmula (1), en donde n es 2 y p es 1 o 2.

Como se emplea en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo al que se hace referencia posee al menos un resto en el lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, siendo los restos seleccionados de grupos tales como radicales halógeno, tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueniilo C₂ a C₁₀, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención puede representarse por la fórmula:



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

En una realización, el sistema catalítico a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno puede comprender además un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para soportar composiciones catalíticas; por ejemplo un óxido inorgánico; o como alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafita, magnesita, titanita, circonita y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede estar modificado químicamente/físicamente, tal como por procedimientos de fluoración, calcinación u otros procedimientos conocidos en la técnica. En una realización el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño de partícula medio, determinado por análisis Malvern, de 1 a 60 nm; o como alternativa, 10 a 40 nm.

El sistema catalítico a base de hafnio puede comprender además un activador. Puede ser adecuado cualquier activador conocido por activar componentes catalíticos hacia la polimerización de olefinas. En una realización, el activador es un alumoxano; en el metalumoxano alternativo tal como el descrito por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano puede estar preferiblemente co-soportado sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, lo más preferiblemente 90:1 a 140:1.

Tales sistemas catalíticos basados en hafnio se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. N° 6.242.545 y la patente de EE.UU. N° 7.078.467.

Aditivos

La composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva (LLDPE) puede comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes de neutralización basados en hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores del color, uno o más tintes, uno o más lubricantes, uno o más cargas, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más auxiliares de procesamiento, uno o más estabilizadores de UV, y/o combinaciones de los mismos. La composición de la mezcla de polietileno puede comprender cualesquiera cantidades de tales aditivos. El LLDPE puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, en base al peso total del LLDPE.

10 Aplicaciones

La composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva (LLDPE) puede ser formada en una película por medio de, por ejemplo, un procedimiento de película soplada. En una realización, cuando la composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva (LLDPE) se forma en una película de una única capa por un procedimiento de película soplada. En otra realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva (LLDPE) puede estar formada en una estructura de película soplada multicapas. En otra realización, la composición de mezcla de polietileno puede formarse en una estructura de película soplada de capa única o multicapas asociada con uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas según la presente invención pueden usarse como películas de laminación donde la película soplada se lamina de manera adhesiva a un sustrato tal como películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) o películas de poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente (BOPET), películas de recubrimiento, hojas sellantes, películas encogibles o películas estirables. Las películas sopladas según la presente invención tienen un grosor en el intervalo de 20,3 a 127 μm (0,8 a 5 mils). Las películas inventivas tienen un equilibrio mejorado de propiedades, es decir, que mantienen las propiedades físicas a la vez que mejoran la procesabilidad.

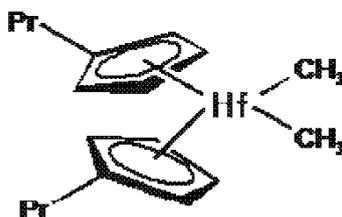
Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el LLDPE inventivo posee un equilibrio mejorado de propiedades, es decir, que mantienen las propiedades físicas a la vez que mejoran la procesabilidad, de acuerdo con la presente invención.

Composición inventiva 1

30 La composición inventiva 1 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm^3 , un índice de fusión (I_2), medido a 190 °C. y 2,16 kg, de aproximadamente 0,31 g/10 minutos, una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente 25,5. Se midieron propiedades adicionales de la composición inventiva 1, y se reportan en la Tabla 1.

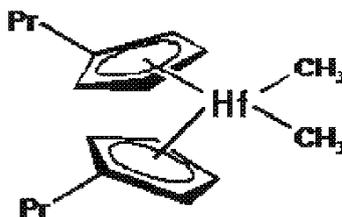
35 La composición inventiva 1 se preparó por polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor único de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización reportadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalítico a base de hafnio, como se describe anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición inventiva 2

40 La composición inventiva 2 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm^3 , un índice de fusión (I_2), medido a 190° C. y 2,16 kg, de aproximadamente 0,53 g/10 minutos, una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente 25,7. Se midieron propiedades adicionales de la composición inventiva 2, y se reportan en la Tabla 1.

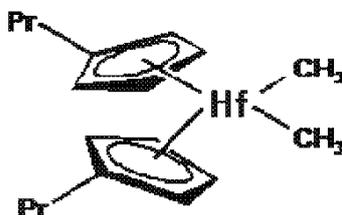
45 La composición inventiva 2 se preparó por polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor único de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización reportadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalítico a base de hafnio, como se describe anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición inventiva 3

5 La composición inventiva 3 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C . y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,76 \text{ g/10 minutos}$, una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente $28,2$. Se midieron propiedades adicionales de la composición inventiva 3, y se reportan en la Tabla 1.

La composición inventiva 3 se preparó por polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor único de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización reportadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalítico a base de hafnio, como se describe anteriormente, representado por la siguiente estructura:

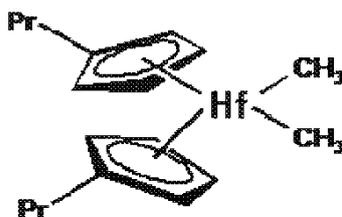


10

Composición inventiva 4

15 La composición inventiva 4 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C . y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $1,05 \text{ g/10 minutos}$, una relación de flujo en fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente $28,2$. Se midieron propiedades adicionales de la composición inventiva 4, y se reportan en la Tabla 1.

La composición inventiva 4 se preparó por polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor único de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización reportadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalítico a base de hafnio, como se describe anteriormente, representado por la siguiente estructura:



20 Composición comparativa A

La composición comparativa A es un interpolímero de etileno-octeno, proporcionado por The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente $0,917 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C . y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,5 \text{ g/10 minutos}$. Se midieron propiedades adicionales de la composición comparativa A, y se reportan en la Tabla 1.

25 Composición comparativa B

La composición comparativa B es un interpolímero de etileno-octeno, proporcionado por The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente $0,917 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C . y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,75 \text{ g/10 minutos}$. Se midieron propiedades adicionales de la composición comparativa A, y se reportan en la Tabla 1.

30 Composición comparativa C

La composición comparativa C es un interpolímero de etileno-hexeno, disponible en el mercado bajo el nombre comercial EXCEED 1018, de EXXONMOBIL Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente $0,91$

8 g/cm³, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C. y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales de la composición comparativa C, y se reportan en la Tabla 1.

Composición comparativa D

- 5 La composición comparativa D es un interpolímero de etileno-octeno, proporcionado por The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,916 g/cm³, un índice de fusión (I_2), medido a 190° C. y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos. Se midieron propiedades adicionales de la composición comparativa D, y se reportan en la Tabla 1.

Películas monocapa inventivas 1-4

- 10 Las composiciones inventivas 1-4 se formaron en películas monocapa inventivas 1-4 por medio de una línea de película soplada equipada con un husillo DSBI de 8,9 cm (3,5 pulgadas), 30 L/D, boquilla monocapa de 20,3 cm (8 pulgadas) y enfriamiento de burbuja interno (IBC) según las condiciones de fabricación enumeradas en la Tabla 3. Se midieron las propiedades de las películas inventivas 1-4 y se reportan en la Tabla 4.

Películas monocapa comparativas A-D

- 15 Las composiciones comparativas A-D se formaron en películas monocapa comparativas A-D por medio de una línea de película soplada equipada con un husillo DSBI de 8,9 cm (3,5 pulgadas), 30 L/D, boquilla monocapa de 20,3 cm (8 pulgadas) y enfriamiento de burbuja interno (IBC) según las condiciones de fabricación enumeradas en la Tabla 3. Se midieron las propiedades de las películas comparativas A-D y se reportan en la Tabla 4.

Tabla 1

	Unidad	Composición inventiva 1	Composición inventiva 2	Composición inventiva 3	Composición inventiva 4	Composición comparativa A	Composición comparativa B	Composición comparativa C	Composición comparativa D
Densidad	g/cc	0,917	0,917	0,918	0,918	0,917	0,917	0,918	0,916
I ₂	g/10 min	0,31	0,53	0,76	1,05	0,5	0,75	1,0	1,0
I ₂₁	g/10 min	8,0	13,6	21,3	29,7	---	---	---	---
I ₂₁ /I ₂	---	25,5	25,7	28,2	28,2	---	---	---	---
Mn	g/mol	47.516	41.099	36.270	33.400	32.271	29.301	42.796	29.492
Mw	g/mol	146.918	129.771	120.372	110.996	137.812	119.901	106.903	101.420
Mz	g/mol	363.363	321.770	304.053	293.226	454.055	379.153	200.564	242.827
Mw/Mn	---	3,09	3,16	3,32	3,32	4,27	4,09	2,50	3,44
Mz/Mw	---	2,47	2,48	2,53	2,64	3,29	3,16	1,88	2,39
Eta* (0,1 rad/s)	Pa.s	20.727	13.390	10.721	7.953	16.700	11.448	6.775	10.303
Eta* (1,0 rad/s)	Pa.s	16.362	11.197	9.040	6.931	12.095	8.674	6.515	6.791
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	8.598	6.392	5.199	4.243	6.348	4.879	5.168	3.810
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	2.889	2.316	1.900	1.648	2.195	1.824	2.464	1.524
Eta* 0,1/Eta* 100	---	7,17	5,78	5,64	4,82	7,61	6,28	2,75	6,76
Tan delta	---	10	14	14,9	19,1	6,2	7,6	44,4	4,5
Resistencia del fundido	cN	6,1	4,5	3,8	2,8	5,5	3,9	2,6	4,0
Vinilos	por 1000 carbonos	0,054	0,070	0,063	0,055	0,296	0,321	0,038	0,248
ZSVR		1,15	1,13	1,12	1,16	1,34	1,38	1,10	2,29

Tabla 2

	Composición inventiva 1	Composición inventiva 2	Composición inventiva 3	Composición inventiva 4
Presión del reactor (MPa) ((psi))	2,4 (348)	2,4 (348)	2,4 (348)	2,4 (348)
Temperatura del lecho (°C)	75	75	75	75
Presión parcial de C₂ (MPa) ((psi))	1,3 (190)	1,3 (190)	1,3 (190)	1,3 (190)
Relación molar C₆/C₂	0,014	0,014	0,015	0,015
Relación de flujo C₆/C₂ (kg/kg) ((lb/lb))	0,026 (0,058)	0,027 (0,059)	0,029 (0,065)	0,031 (0,069)
H₂ ppm/C₂ % mol	2,59	3,41	4,46	5,01
H₂ PPM	134,8	177,7	234,0	260,9
Isopentano (% mol)	7,45	7,45	7,52	7,46
Tiempo de residencia en el reactor (h)	2,53	2,46	2,49	2,73

Tabla 3

	Unidades	Película inventiva 1	Película inventiva 2	Película inventiva 3	Película inventiva 4	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C	Película comparativa D
Grosor de película	µm (mil)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)
BUR		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Producción específica	g/s/cm (lb/h/ pulgada)	0,68 (10,3)	0,68 (10,3)	0,69 (10,4)	0,68 (10,3)	0,68 (10,3)	0,69 (10,4)	0,69 (10,4)	0,68 (10,3)
Espacio de boquilla	µm (mil)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)	2.286 (90)
Presión de cabeza	MPa (psi)	38 (5.355)	31 (4.394)	27 (3.885)	24 (3.420)	33 (4.736)	27 (3.855)	28 (3.985)	23 (3.239)
Altura de la línea de escarcha	cm (pulgada)	86 (34)	84 (33)	94 (37)	94 (37)	86 (34)	91 (36)	86 (34)	86 (34)
Temperatura de la línea de escarcha	°C (°F)	42 (107)	42 (107)	50 (122)	52 (125)	41 (105)	50 (122)	39 (103)	40 (104)
Temperatura de fusión	°C (°F)	229 (444)	218 (425)	216 (421)	211 (412)	217 (423)	214 (417)	218 (424)	212 (413)
Perfil de temperatura del extrusor ajustado a	°C (°F)								
T1 del cañón	°C (°F)	177 (350)	177 (350)	177 (350)	177 (350)	177 (350)	177 (350)	177 (350)	177 (350)
T2 del cañón	°C (°F)	213 (415)	213 (415)	213 (415)	213 (415)	213 (415)	213 (415)	213 (415)	213 (415)

Tabla 4

	Unidad	Película inventiva 1	Película inventiva 2	Película inventiva 3	Película inventiva 4	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C	Película comparativa D
Dardo A	G	---	---	---	---	742	---	---	---
Dardo B	G	476	408	448	380	---	444	448	404
Desgarro MD	(g/μm) ((g/mil))	13 (335)	13 (332)	11 (271)	12 (316)	17 (427)	16 (412)	11 (284)	11 (282)
Desgarro CD	(g/μm) ((g/mil))	20 (508)	18 (454)	18 (457)	17 (444)	32 (814)	27 (680)	15 (381)	24 (606)
Punción	KJ/m ³ (ft ³ lb/ft ³)	591 (281)	599 (285)	395 (188)	303 (144)	696 (331)	681 (324)	625 (297)	442 (210)
Brillo 45	%	35,7	25,6	19,6	15,1	38,0	26,2	30,1	32,6
Turbidez total	%	21,6	29,4	39,0	42,0	20,2	29,4	25,1	23,5
Turbidez interna	%	3,0	2,9	3,7	3,9	2,2	2,8	2,7	2,6

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Índice de fusión

- 5 Los índices de fusión (I_2 y I_{21}) se midieron de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y a 2,16 kg y 21,6 kg de carga, respectivamente. Sus valores se reportan en g/10 min.

Densidad

Las muestras para la medida de la densidad se prepararon según ASTM D4703. Las medidas se hicieron menos de una hora después del prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Reología de cizallamiento dinámico

- 10 Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de grosor x 25 mm de diámetro a 177 °C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en el aire. Después se sacó la muestra de la prensa y se puso en el contador para enfriar.

- 15 Se realizaron medidas de barrido de frecuencia a temperatura constante en un reómetro de deformación controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medida, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner a cero el espacio. Se puso la muestra en el plato y se dejó fundir durante cinco minutos a 190 °C. Después los platos se cerraron hasta 2 mm, se recortó la muestra, y después se inició el ensayo. El método tiene un retardo adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C sobre un intervalo de frecuencias de 0,1-100 rad/s en cinco puntos por intervalo de decena. La amplitud de deformación fue constante a 10%. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad dinámica (η^*), y tan (δ) o tan delta.
- 20

Resistencia del fundido

- 25 Las medidas de la resistencia del fundido se realizan en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro de capilares Gottfert Rheotester 2000. Se extruye un fundido polimérico a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro de capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud del capilar/diámetro del capilar) de 15.

- 30 Después de equilibrar las muestras a 190 °C durante 10 minutos, se hace correr el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es 190 °C. Se estira la muestra uniaxialmente hacia un juego de rodillos aceleradores situados 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registra como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia del fundido se reporta como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura de la hebra. Se usan las siguientes condiciones en las medidas de la resistencia del fundido: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del cañón = 12 mm.
- 35

Cromatografía de permeación en gel de alta temperatura

- 40 El sistema de cromatografía de permeación en gel (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) 150C (otros instrumentos de GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con refractómetro diferencial en tablero (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recogida de datos se realiza usando el programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema está equipado también con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

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

El juego de columnas de GPC se calibra haciendo correr 21 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas cóctel. Cada mezcla de patrón tiene al menos una decena de separación entre pesos

5 moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se hacen correr primero y en orden decreciente desde el componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno son convertidos en peso molecular de polietileno usando la siguiente Ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

10 donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como esté marcado), y B es igual a 1,0. Es sabido por los expertos habituales en la técnica que A puede estar en un intervalo de 0,38 a 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno ancho. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución de pesos moleculares (MWD o M_w/M_n), y la estadística relacionada (se refiere generalmente a resultados de GPC o cc-GPC convencional), se define aquí como el método modificado de Williams y Ward.

Método de medida de la viscosidad de cizallamiento cero por fluencia

20 Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen por ensayos de fluencia que se realizaron en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190° C. La estufa del reómetro se ajusta a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los elementos fijos. A la temperatura de ensayo se inserta entre las placas un disco de muestra moldeado por compresión y se deja que llegue al equilibrio durante 5 minutos. Después se baja la placa superior hasta 50 µm por encima del espacio de ensayo deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta, y se baja la placa superior hasta el espacio deseado. Las medidas se hacen bajo una purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia por defecto se ajusta para 2 horas.

25 Se aplica una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento estacionaria es lo suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de cizallamiento estacionarias resultantes están en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} para las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo de 10% de la representación gráfica de $\log(J(t))$ frente a $\log(t)$, donde $J(t)$ es el cumplimiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, entonces el ensayo de fluencia se detiene. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio en menos de 2 horas. La velocidad de cizallamiento estacionaria se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo de 10% de la representación gráfica de ϵ frente a t , donde ϵ es la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizallamiento estacionaria.

35 Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia sobre el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos se comparan. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y el resultado se descarta.

La Relación de Viscosidad de Cizallamiento Cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal en el peso molecular medio ponderal equivalente (M_w -gpc) según la siguiente Ecuación:

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

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

Insaturación de vinilo

El nivel de insaturación de vinilo se determina mediante un FT-IR (Nicolet 6700) de acuerdo con ASTM D6248 - 98.

Condiciones de ensayo de las películas

ES 2 614 852 T3

Se miden las siguientes propiedades físicas sobre las películas producidas:

- Turbidez total: Las muestras medidas para la turbidez global se muestrean y preparan según ASTM D 1746. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para el ensayo.
 - Brillo 45°: ASTM D-2457.
- 5
- Resistencia al Desgarro de Elmendorf MD y CD: ASTM D-1922
 - Resistencia al Impacto de Dardo: ASTM D-1709, Método A y B
- 10
- Resistencia a la Punción: La resistencia a la punción se mide en un Instron Modelo 4201 con el programa informático Sintech Testworks, Versión 3.10. El tamaño de espécimen es 15,2 x 15,2 cm (6" x 6") y se hacen 4 medidas para determinar un valor de punción medio. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado por ASTM. Se usa una celda de carga de 45 kg (100 lb) con un contenedor de especímenes redondo de 31,90 cm (12,56") cuadrados. La sonda de punción es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (1/2") de diámetro con una longitud de recorrido máxima de 19,1 cm (7,5"). No hay longitud de calibre; la sonda está tan cerca como sea posible a, pero sin tocar, el espécimen. La velocidad de cruceta usada es 25,4 cm (10")/minuto. El grosor se mide en el centro del espécimen. Se usa el grosor de la película, la distancia que recorrió la cruceta y la carga pico para determinar la punción mediante el programa informático. La sonda de punción se limpia usando una toallita "Kim-wipe" después de cada espécimen.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de película, que comprende:
menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
- 5 en donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.
- 10 2. Una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad, que comprende:
menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
menos que 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
- 15 en donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de pesos moleculares (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación de vinilo menor que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.