

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 593**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/US2013/062814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO2014058656**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13774594 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2906626**

54 Título: **Composición de mezcla de poliolefina, y películas fabricadas a partir de la misma**

30 Prioridad:

12.10.2012 US 201261713116 P

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

19.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
WANG, JIAN y
BAFNA, AYUSH A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 593 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 mezcla de poliolefina, y películas fabricadas a partir de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, y películas fabricadas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

10 El uso de materiales poliméricos, tales como composiciones a base de etileno en un proceso de extrusión de película soplada es bien conocido. El proceso de extrusión de película soplada emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el material polimérico fundido y lo fuerza a pasar a través de un troquel anular. La película a base de etileno es arrastrada desde el troquel y conformada en una forma tubular y hecha pasar finalmente a través de un par de rodillos de estirado o de compresión. A continuación se introduce aire comprimido interno desde el mandril haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una burbuja del tamaño deseado. Por lo tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, a saber, en la dirección axial, es decir, mediante el uso de aire forzado, que expande el diámetro de la burbuja, y en la dirección longitudinal de la burbuja, es decir, por la acción de un elemento de devanado 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 del troquel. El ancho de la película se hace variar introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo de este modo el tamaño de la burbuja. El espesor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de estirado o el rodillo de compresión para controlar la velocidad de arrastre.

20 La burbuja se colapsa entonces en dos capas dobles de película inmediatamente después de pasar a través del rodillo de estirado o de compresión. La película fría puede procesarse entonces adicionalmente mediante corte o sellado para producir una diversidad de productos de consumo.

25 A pesar de los esfuerzos de investigación en la producción de los materiales poliméricos adecuados para películas sopladas, todavía existe la necesidad de una composición de mezcla de polietileno que tenga propiedades físicas mejoradas, al mismo tiempo que mantiene unas capacidades de procesamiento aceptables.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, y películas fabricadas a partir de la misma.

30 En una realización, la presente invención proporciona una mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película que comprende: (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende: (i) menos de o igual a 100 por cien en peso de las unidades derivadas de etileno; y (ii) menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución de peso molecular (P_m/P_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 peso molecular (P_z/P_m) en el intervalo de desde 2,2 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2; y (b) de 10 a 30 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de 6 a 10.

40 En otra realización, la presente invención proporciona una película que comprende una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película que comprende: (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende: (i) menos de o igual al 100 por cien en peso de las unidades derivadas de etileno; y (ii) menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución del peso molecular (P_m/P_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 del peso molecular (P_z/P_m) en el intervalo de entre 2,2 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2; y (b) de 10 a 30 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de 6 a 10.

55 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la composición de mezcla de polietileno comprende de 15 a 25 por ciento en peso del polietileno de baja densidad; por ejemplo, de 18 a 22 por ciento en peso.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de desde 0,916 a 0,930 g/cm³; o como alternativa, desde 0,917 a 0,925 g/cm³; o como alternativa, desde 0,917 a 0,922 g/cm³.

- 5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de desde 1 a 4 g/10 minutos; o como alternativa, desde 1,2 a 3,5 g/10 minutos; o como alternativa, desde 1,5 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, desde 1,6 a 2,7 g/10 minutos.
- 10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad tiene una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de desde 6 a 9,5; o como alternativa, desde 6 a 9; o como alternativa, desde 6 a 8,5; o como alternativa, desde 7,5 a 9.
- 15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la composición de mezcla de polietileno adecuada para aplicaciones de película comprende de 75 a 85 por ciento en peso del polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, de 78 a 82 por ciento en peso del polietileno de baja densidad lineal.
- 20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de desde 0,908 a 0,925 g/cm³; o como alternativa, desde 0,910 a 0,922 g/cm³; o como alternativa, desde 0,912 a 0,922 g/cm³; o como alternativa, desde 0,912 a 0,920 g/cm³.
- 25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de desde 0,3 a 3 g/10 minutos; por ejemplo, desde 0,3 a 2 g/10 minutos; o como alternativa, desde 0,3 a 1,5 g/10 minutos; o como alternativa, de 0,3 a 1 g/10 minutos.
- 30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, películas y artículos fabricados a partir de la misma, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido mediante ¹³C RMN.

Breve descripción de los dibujos

- 35 A efectos de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; sin embargo, se entiende que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentalidades precisas mostradas.

La **Fig. 1** indica los resultados de la ¹³C RMN para un polietileno de baja densidad presente en una composición de mezcla de poliolefina de la invención.

Descripción detallada de la invención

- 40 La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para una película soplada, un método de producción de la misma, y películas fabricadas a partir de la misma. La expresión "composición de mezcla de polietileno", como se usa en el presente documento, se refiere a una mezcla física de al menos un polietileno de baja densidad y un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo, como se describe en el presente documento.
- 45 La presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, y películas fabricadas a partir de la misma. La mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película de acuerdo con la presente invención comprende: (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende: (i) menos de o igual al 100 por cien en peso de unidades derivadas de etileno; y (ii) menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución del peso molecular (P_m/P_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 del peso molecular (P_z/P_m) en el intervalo de desde 2,2 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y (b) de 10 a 30 por ciento en peso de una
- 50 composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el
- 55

intervalo de 6 a 10.

5 La composición de mezcla de poliolefina tiene una densidad en el intervalo de desde 0,905 a 0,925 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,905 a 0,925 g/cm³ están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; 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.

10 La composición de mezcla de poliolefina tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,1 a 5 g/10 minutos están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, o 0,8 g/10 minutos, hasta un límite superior de 1, 2, 3, 4, o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno puede tener un índice de fusión (I_2) en el intervalo de desde 0,2 a 5 g/10 minutos; o como alternativa, desde 0,2 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, desde 0,3 a 2 g/10 minutos.

En una realización, la composición de mezcla de poliolefina tiene un pico a 32,7 ppm medido mediante ¹³C RMN que indica la presencia del carbono C₃ de una ramificación C₅ o amilo en el componente de LDPE.

15 En otra realización, cuando la composición de mezcla de poliolefina se conforma en una película mediante un proceso de película soplada, el Impacto por dardo A se mejora en al menos el 50 por ciento con respecto a una composición de mezcla comparativa, mientras que se mantienen unas propiedades aceptables de resistencia al desgarro, así como propiedades ópticas, es decir, brillo y turbidez.

Composición de polietileno de baja densidad lineal

20 La composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película de acuerdo con la presente invención comprende de 70 a 90 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); por ejemplo, de 75 a 85 por ciento en peso; o como alternativa, de 78 a 82 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de mezcla de poliolefina.

25 La composición de polietileno de baja densidad lineal está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, y preferiblemente, la composición de polietileno de baja densidad lineal está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, como se usa en el presente documento, se refiere a una composición de polietileno de baja densidad lineal sustituida preferiblemente con menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales, y más preferiblemente, menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales.

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

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

40 La composición de polietileno de baja densidad lineal de acuerdo con la presente invención tiene una densidad en el intervalo de desde 0,905 a 0,925. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,905 a 0,925 g/cm³ están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la densidad puede ser de 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.

La composición de polietileno de baja densidad lineal de acuerdo con la presente invención está caracterizada por que tiene una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2.

45 La composición de polietileno de baja densidad lineal de acuerdo con la presente invención tiene una distribución del peso molecular (P_m/P_n) (medida de acuerdo con 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 el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la distribución del peso molecular (P_m/P_n) puede ser de 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.

55 La composición de polietileno de baja densidad lineal de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de desde 0,1 a 3 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,1 a 3 g/10 minutos están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser de 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.

- 5 La composición de polietileno de baja densidad lineal de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular (P_m) 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 el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, el peso molecular (P_m) puede ser de 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 de baja densidad lineal puede tener una distribución del peso molecular (P_z/P_m) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional) en el intervalo de desde 2,2 a 3. Todos los valores individuales y subintervalos desde 2,2 a 3 están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento.
- 10 La composición de polietileno de baja densidad lineal puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno de baja densidad lineal. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 0,1 están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,08 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno de baja densidad lineal.
- 15 La composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos de 35 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 35 por ciento en peso están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos de 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos de 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.
- 20 Los comonómeros de α -olefina no tienen típicamente más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o como alternativa, de entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.
- 25 La composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender al menos el 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos el 75 por ciento en peso están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender al menos el 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos de 100 por cien en peso de unidades derivadas de etileno.
- 30 La composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 100 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de o igual a 100 ppm están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 10 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 8 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 6 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 4 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 2 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 1,5 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 1 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 0,75 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de
- 35 40 45 50 55 60

baja densidad lineal; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 0,5 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente menos de o igual a 0,25 partes en peso de restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno de baja densidad lineal. Los restos de hafnio remanentes del catalizador de metaloceno a base de hafnio en la composición de polietileno de baja densidad lineal pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra con respecto a los patrones de referencia. Los gránulos de resina de polímero se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,95 cm (3/8 de una pulgada) para la medición por rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tal como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método adecuado para determinar los restos de metal presentes en la composición de polietileno de baja densidad lineal. En una realización, la composición de polietileno de baja densidad lineal no tiene sustancialmente contenido de cromo, circonio o titanio, es decir, que no están presentes, o únicamente lo que se considere por los expertos en la técnica como cantidades traza de estos metales, tal como, por ejemplo, menos de 0,001 ppm.

La composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender adicionalmente componentes adicionales, tales como otros polímeros y/o aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitarse a, uno o más agentes neutralizantes a base de hidrotalcita, agentes antiestáticos, potenciadores de color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizantes de UV, agentes nucleantes y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno inventiva puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0 a 10 por ciento en peso están incluidos en el presente documento y se divulgan en el presente documento; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos; como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender desde 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de baja densidad lineal que incluye dichos aditivos.

Puede emplearse cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir dichas composiciones de polietileno de baja densidad lineal. Dichas reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero sin limitarse a, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización de fase en suspensión, proceso de polimerización de fase en solución, y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede producirse mediante un proceso de polimerización en fase gaseosa en un único reactor de fase gaseosa; sin embargo, la producción de dichas composiciones de polietileno de baja densidad lineal no está limitada al proceso de polimerización en fase gaseosa, y puede emplearse cualquiera de los procesos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continua que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, la una o más corrientes de alimentación se combinan entre sí, y el gas que comprende etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, se hace fluir o se hace circular en ciclos continuamente a través del reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, puede alimentarse a través de una placa distribuidora para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continua.

En la producción, se suministran a un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa de lecho fluido un sistema catalizador de metaloceno a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como el descrito a continuación en el presente documento de forma más detallada, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases y/o líquidos inertes, por ejemplo, N_2 , isopentano, y hexano, y, opcionalmente, uno o más aditivos de continuidad, por ejemplo, estearil amina o diestearato de aluminio etoxilado o combinaciones de los mismos. 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 de 75 a 110°C, más preferiblemente de 75 a 100°C, y la presión está en el intervalo de 1,52 MPa a 3,04 MPa (15 a 30 atm), preferiblemente de 1,72 a 2,63 MPa (17 a 26 atm). Una placa de distribución en la parte inferior del lecho de polímero proporciona un flujo uniforme de la corriente de monómero, comonómero y gases inertes que fluye de forma ascendente. También puede proporcionarse un
- 5 agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente gaseosa de comonómero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener forma de bombilla en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo así que el polímero granulado se separe de los gases que fluyen hacia arriba. Los gases sin reaccionar se enfrían después para eliminar el calor de la polimerización, se vuelven a comprimir y, luego se reciclan hacia la parte inferior del reactor. Una vez eliminados los hidrocarburos residuales, y
- 10 que la resina es transportada en una atmósfera de N₂ hacia un recipiente de purga, se puede introducir humedad a fin de reducir la presencia de cualquier reacción catalizada residual con O₂ antes de que la composición de polietileno de baja densidad lineal se exponga a oxígeno. La composición de polietileno de baja densidad lineal se puede transferir entonces a una extrusora para su peletización. Generalmente, se conocen estas técnicas de peletización. La composición de polietileno de baja densidad lineal, además, se puede cribar en estado fundido.
- 15 Después del proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida se pasa por uno o más tamices activos, situados en serie de más de uno, teniendo cada uno de los tamices activos un tamaño de retención en micrómetros de desde 2 µm a 400 µm (de 2 a 4 x 10⁻⁵ m), y preferiblemente 2 µm a 300 µm (de 2 a 3 x 10⁻⁵ m), y lo más preferiblemente 2 µm a 70 µm (de 2 a 7 x 10⁻⁶ m), a un flujo másico de 1,0 a 20 kg/s/m² (de 5 a 100 lb/h/pulg²). Tal tamizado en estado fundido adicional se describe en la Patente de EE. UU. n.º 6,485,662.
- 20 En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero hacia una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formadas y partículas de la composición de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de una alimentación de conformación y fluido de
- 25 reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de conformación incluye un monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros de α-olefina, y puede incluir también agentes de condensación tal como se conocen en la técnica y se que se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. n.ºs 4,543,399, 5,405,922, y 5,462,999.
- El lecho fluidizado posee la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, preferiblemente partículas de polietileno, tal como se generan por la percolación del gas a través del lecho. La caída de la presión a través del lecho es igual o ligeramente superior al peso del lecho dividido por el área de la sección transversal. Por lo tanto, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad del gas superficial es de al menos dos veces la velocidad de flujo mínimo.
- 30 Comúnmente, la velocidad del gas superficial no excede de 1,5 m/s y, generalmente, es suficiente no más de 0,23 m/s (0,76 pies/s).
- En general, la relación de altura con respecto al diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 2:1 a 5:1. Por supuesto, el intervalo puede variar a relaciones más grandes o más pequeñas y depende de la capacidad de producción deseada. El área de la sección transversal de la zona de reducción de la velocidad se encuentra típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicado por el área de la sección transversal de la zona de reacción.
- 40 La zona de reducción de la velocidad tiene un diámetro interno mayor que la zona de reacción, y puede ser de forma cónicamente ahusada. Como el nombre lo sugiere, la zona de reducción de la velocidad disminuye la velocidad del gas debido al aumento del área de sección transversal. Esta reducción de la velocidad del gas hace caer las partículas arrastradas hacia el lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que sale de la parte superior del reactor es la corriente de gas de reciclado.
- 45 La corriente de reciclado se comprime en un compresor y, después, se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor donde se retira el calor antes de que la corriente regrese al lecho. La zona de intercambio de calor consiste generalmente en un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para disminuir la temperatura de la corriente de gas cíclico en etapas. También, es posible ubicar el compresor aguas abajo desde el intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después del enfriamiento, la corriente de reciclado se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de la reacción generado por la reacción de polimerización.
- 50 Preferiblemente, la corriente de reciclado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa de distribución de gas. Preferiblemente, se instala un deflector de gas en la entrada al reactor para evitar que partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren formando una masa sólida, y para evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor, así como facilitar transiciones fáciles entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas cíclico y aquellos que no y viceversa. Estos deflectores se describen en la Patente de EE.UU. n.º 4,933,149 y la Patente de EE.UU. n.º 6,627,713.
- 55 El sistema catalizador a base de hafnio utilizado en el lecho fluidizado preferentemente se almacena para el servicio
- 60

5 en un depósito bajo un manto de gas, que es inerte al material almacenado, tal como, nitrógeno o argón. El sistema catalizador a base de hafnio se puede añadir al sistema de reacción, o al reactor, en cualquier punto, y mediante cualquier medio adecuado, y se añade, preferiblemente, al sistema de reacción ya sea directamente al lecho fluidizado, o aguas abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más lejano aguas abajo con respecto al flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador se suministra hacia el lecho o hacia la línea de reciclado desde un dispensador. El sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa de distribución. Preferiblemente, el sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con las partículas de polímero. La inyección del sistema catalizador a base de hafnio en un punto por encima de la placa de distribución facilita la operación de un reactor de polimerización de lecho fluidizado.

10 Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de diversas maneras, incluyendo, pero limitándose a, inyección directa a través de una boquilla hacia el lecho o la línea de gas cíclico. Los monómeros también se pueden rociar sobre la parte superior del lecho a través de una boquilla posicionada sobre el lecho, que puede ayudar a eliminar algún remanente de finos de la corriente de gas cíclico.

15 El fluido de conformación se puede suministrar al lecho a través de una línea separada hacia el reactor. La composición de la corriente de conformación se determina mediante un analizador de gas. El analizador de gas determina la composición de la corriente de reciclado, y la composición de la corriente de conformación se ajusta de forma correspondiente para mantener una composición gaseosa de estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El analizador de gas puede ser un analizador de gas convencional que determina la composición de la corriente de reciclado para mantener las proporciones de los componentes de la corriente de alimentación. Dicho equipo se encuentra disponible en el mercado en una amplia diversidad de fuentes. El analizador de gas típicamente se posiciona para recibir gas desde un punto de muestreo ubicado entre la zona de reducción de la velocidad y el intercambiador de calor.

20 La velocidad de producción de la composición de polietileno de baja densidad lineal se puede controlar convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición de catalizador, la inyección del activador, o ambos. Dado que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición catalizadora cambiará la velocidad de reacción y, por lo tanto, la velocidad a la que se genera el calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que entra al 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. La instrumentación completa 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 que el operador o un sistema de control automático convencional realicen un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de reciclado.

25 Bajo un conjunto dado de condiciones operativas, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante mediante la retirada de una parte del lecho como producto a la velocidad de formación del producto de polímero en forma de partículas. Dado que la velocidad de la generación de calor se relaciona directamente con la velocidad de formación del producto, una medición del aumento de la 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 de baja densidad lineal a una velocidad de fluido constante si no está presente ninguna cantidad o está presente una cantidad insignificante de líquido vaporizable en el fluido de entrada.

30 En la descarga del producto de polímero en forma de partículas del reactor, es deseable y preferible separar fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Existen numerosas maneras conocidas en la técnica de realizar la separación. Los sistemas de descarga de producto que se pueden emplear alternativamente se divulgan y se reivindican en la Patente de EE.UU. n.º 4,621,952. Tal sistema emplea típicamente al menos un par de tanques (paralelos) que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase de gas separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

35 En la realización del reactor de fase gaseosa de lecho fluido, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado en el presente documento varía desde 70°C, 75°C, u 80°C hasta 90°C, 95°C, 100°C, 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 el presente documento. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más elevada posible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno inventiva dentro del reactor y las incrustaciones que se pueden producir en el reactor o en la(s) línea(s) de reciclado.

40 El proceso que se ha descrito anteriormente 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 de otras unidades derivadas de α -olefina(s).

45 Para mantener una productividad de catalizador adecuada en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial a o a más de 1100 kPa (160 psia), o 1300 kPa (190 psia), o 1380 kPa

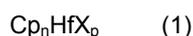
(200 psia), o 1450 kPa (210 psia), o 1515 kPa (220 psia).

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

El gas hidrógeno también se puede añadir al reactor o reactores de polimerización para controlar las propiedades finales (por ejemplo, I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno de baja densidad lineal de la invención. En una realización, la relación de hidrógeno con respecto al monómero de etileno total (ppm $H_2/\%$ en moles de C_2) en la corriente de gas circulante está en un intervalo de desde 0 a 60:1 en una realización; desde 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; desde 0 a 35:1 (35) en otra realización; desde 0 a 25:1 (25) en otra realización; desde 7:1 (7) a 22:1 (22).

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

El sistema catalizador a base de hafnio, como se usa en el presente documento, 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 catalizador a base de hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de hafnio del tipo mono, bis o tri-ciclopentadienilo. 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 sin limitación, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[*a*]acenafilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indenol[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o " H_4Ind ") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente hafnoceno es un hafnoceno de bis-ciclopentadienilo sin enlaces puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente hafnoceno excluye a los hafnocenos de bis-ciclopentadienilo puenteados y sin enlaces puentes sin sustituir, y hafnocenos de bis-indenilo con enlaces puente y sin enlaces puentes sin sustituir. La expresión "sin sustituir", como se usa en el presente documento, significa que existen solamente grupos hidruro unidos a los anillos y no existe 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 de entre el grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos de C_1 a C_{10} y alquenos de C_2 a C_{12} ; y en donde cuando n es 2, cada Cp puede unirse entre sí a través de un grupo A de unión mediante enlaces puente seleccionado del grupo que consiste en alquenos de C_1 a C_5 , oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos, y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquenos de C_1 a C_5 incluyen grupos de enlace mediante puente de etileno ($--CH_2CH_2--$); un ejemplo de un grupo de enlace mediante puente de alquilamina incluye metilamida ($--(CH_3)N--$); un ejemplo de un grupo de enlace mediante puente de silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo ($--(CH_3)_2Si--$); y un ejemplo de un grupo de enlace mediante puente de siloxil-hidrocarburo incluye ($--O--(CH_3)_2Si--O--$). En una realización particular, el componente de hafnoceno se representa por la fórmula (1), en la que n es 2 y p es 1 o 2.

Como se usa en el presente documento, el término "sustituido" significa que el grupo referenciado posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados de tales grupos como radicales de halógeno, tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo de C_1 a C_{10} , grupos alqueno de C_2 a C_{10} 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 dialquilcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención se puede representar por la fórmula:



en la que cada Cp es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está unido al hafnio; cada R se selecciona

independientemente de hidruros y alquilos de C₁ a C₁₀, mucho más preferiblemente hidruros y alquilos de C₁ a C₅; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos de C₁ a C₁₀ y alquenos de C₂ a C₁₂, y más preferiblemente X se selecciona de entre el grupo que consiste en haluros, alquenos de C₂ a C₆ y alquilos de C₁ a C₆, y mucho más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos de C₁ a C₅ y alquenos de C₂ a C₆. En una realización la más preferida, el hafnoceno se representa por la fórmula (2) anterior, en la que al menos un grupo R es un alquilo como se ha definido anteriormente, preferiblemente un alquilo de C₁ a C₅, y los demás son hidruros. En una realización la más preferida, cada Cp está sustituido independientemente con uno a tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, e isómeros de los mismos.

En una realización, el sistema catalizador a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno puede comprender 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, grafito, magnesia, titanía, circonia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede ser modificado química/físicamente, tal como mediante procedimientos de fluorado, calcinación u otros procesos conocidos en la técnica. En una realización, el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño de partícula medio como se determina por análisis de Malvern de 1 a 60 nm; o como alternativa, de 10 a 40 nm.

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

Dichos sistemas catalizadores a base de hafnio se describen adicionalmente en detalle en la Patente de EE.UU. n.º 6,242,545 y la Patente de EE.UU. n.º 7,078,467.

Componente de polietileno de baja densidad (LDPE)

La composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película de acuerdo con la presente invención comprende desde 10 a 30 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE); por ejemplo, desde 15 a 25 por ciento en peso; o como alternativa, desde 18 a 22 por ciento en peso. El polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 a 0,930 g/cm³; por ejemplo, desde 0,915 a 0,925 g/cm³; o como alternativa, desde 0,918 a 0,922 g/cm³. El polietileno de baja densidad tiene un índice de fusión (I₂) en el intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, desde 0,5 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, desde 1,5 a 2,5 g/10 minutos. El polietileno de baja densidad tiene una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de desde 6 a 10; por ejemplo, desde 6 a 9,5; o como alternativa, desde 6 a 9; o como alternativa, de 6 a 8,5; o como alternativa, desde 7,5 a 9. Dichas composiciones de polietileno de baja densidad están disponibles en el mercado, por ejemplo, en The Dow Chemical Company.

El componente de LDPE tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1000 carbonos y/o hasta 4 por 1000 carbonos. El componente de LDPE tiene un pico a 32,7 ppm medido a través de ¹³C RMN que indica la presencia del carbono C₃ de una ramificación de C₅ o amilo en el componente de LDPE.

Aditivos

La composición de mezcla de poliolefina inventiva puede comprender adicionalmente uno o más aditivos adicionales. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes neutralizantes a base de hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores del color, uno o más colorantes, uno o más lubricantes, uno o más cargas, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más auxiliares de procesamiento, uno o más estabilizadores de UV, y/o combinaciones de los mismos. La composición de mezcla de poliolefina puede comprender cualquier cantidad de dichos aditivos. La composición de mezcla de poliolefina puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, en base al peso total de la composición de mezcla de polietileno.

Producción

La composición de mezcla de poliolefina se prepara mediante cualquier proceso de mezcla en estado fundido convencional, tal como extrusión a través de una extrusora, por ejemplo, una extrusora de husillo único o doble. El LDPE, LLDPE, y, opcionalmente, uno o más aditivos se pueden mezclar en estado fundido en cualquier orden por medio de una o más extrusoras para formar una composición de mezcla de poliolefina uniforme. Como alternativa, el LDPE, el LLDPE, y, opcionalmente, uno o más aditivos pueden mezclarse en seco en cualquier orden, y, posteriormente, se pueden extruir para formar una película.

Aplicaciones

La composición de mezcla de poliolefina inventiva puede conformarse en una película mediante, por ejemplo, un

proceso de película soplada. En una realización, cuando la composición de mezcla de poliolefina inventiva se conforma en una película monocapa a través de un proceso de película soplada. En otra realización, la composición de mezcla de poliolefina inventiva puede conformarse en una estructura de película soplada multicapa. En otra realización, la composición de mezcla de poliolefina puede conformarse en una estructura de película soplada monocapa o una estructura de película soplada multicapa asociada a uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas de acuerdo con la presente invención pueden usarse como películas de laminación donde la película soplada se lamina de forma adhesiva a un sustrato, tal como películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP) o películas de tereftalato de polietileno orientadas biaxialmente (BOPET), películas de revestimiento, bandas selladoras, películas retráctiles, o películas estirables. Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen un espesor en el intervalo de desde 20,3 a 127 μm (0,8 a 5 mil). Las películas de la invención tienen un Impacto por dardo A mejorado en al menos el 50 por ciento con respecto a una composición de mezcla comparativa, al mismo tiempo que mantienen unas propiedades aceptables de resistencia al desgarro, así como propiedades ópticas, es decir, brillo y turbidez.

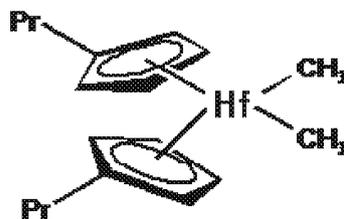
EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que las películas inventivas tienen un Impacto por dardo A mejorado en al menos un 50 por ciento con respecto a una composición de mezcla comparativa, al mismo tiempo que mantienen unas propiedades aceptables de resistencia al desgarro, así como propiedades ópticas, es decir, brillo y turbidez.

Composición 1 de mezcla de poliolefina de la invención

La composición de mezcla de poliolefina de la invención 1 comprende el producto de mezcla en estado fundido de: (a) 80 por ciento en peso de un interpolímero de etileno-hexeno 1 (LLDPE-1), que tiene densidad de aproximadamente $0,917 \text{ g/cm}^3$, 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 por fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente 25,7; y (b) 20 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente $0,919 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C , y 2,16 kg, de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y P_m/P_n de aproximadamente 8,1. Se midieron las propiedades adicionales de LLDPE-1, y se indican en la Tabla 1.

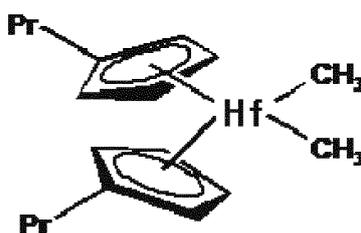
Se preparó LLDPE-1 a través de polimerización de fase gaseosa en un sistema de un único reactor de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalizador a base de hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición 2 de mezcla de poliolefina inventiva

La composición 2 de mezcla de poliolefina inventiva comprende el producto de mezcla en estado fundido de: (a) 80 por ciento en peso de un interpolímero de etileno-hexeno 2 (LLDPE-2), 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 kg, de aproximadamente 1,05 g/10 minutos, una relación de flujo por fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente 28,2; y (b) 20 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente $0,919 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C , y 2,16 kg, de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y P_m/P_n de aproximadamente 8,1. Se midieron las propiedades adicionales de LLDPE-2, y se indican en la Tabla 1.

Se preparó LLDPE-2 a través de polimerización de fase gaseosa en un sistema de reactor de lecho fluido individual según las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 2 en presencia de un sistema catalizador a base de hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición A de mezcla comparativa

5 La composición de mezcla comparativa A comprende el producto de mezcla por fusión de: (a) interpolímero de etileno-octeno (LLDPE-A), proporcionado por The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,920 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 0,5 g/10 minutos; y (b) 20 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y P_m/P_n de aproximadamente 8,1. Se midieron las propiedades adicionales del LLDPE-A, y se indican en la Tabla 1.

Composición B de mezcla comparativa

10 La composición de mezcla comparativa B comprende el producto de mezcla por fusión de: (a) 80 por ciento en peso de interpolímero de etileno-hexeno (LLDPE-B), disponible en el mercado con el nombre comercial EXCEED 1018 de EXXONMOBIL Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos; y (b) 20 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y P_m/P_n de aproximadamente 8,1. Se midieron las propiedades adicionales del LLDPE-B, y se indican en la Tabla 1.

Películas monocapa 1-2 inventivas

20 Las composiciones de mezcla de la invención 1-2 se conformaron en las películas monocapa de la invención 1-2 a través de una línea de película soplada equipada con un husillo de 8,89 cm (3,5 pulgadas), 30 L/D DSBII, un troquel monocapa de 20,3 cm (8 pulgadas) y refrigeración interna de burbujas (IBC) según las condiciones de fabricación enumeradas en la Tabla 3. Las propiedades de las películas de la invención 1-2 se midieron y se indicaron en la Tabla 4.

Películas monocapa A-B comparativas

25 Las composiciones de mezcla comparativas A-B se conformaron en las películas monocapa comparativas A-B a través de una línea de película soplada equipada con un husillo de 8,89 cm (3,5 pulgadas), 30 L/D DSBII, un troquel monocapa de 20,3 cm (8 pulgadas) y refrigeración interna de burbujas (IBC) según las condiciones de fabricación enumeradas en la Tabla 3. Las propiedades de las películas comparativas A-B se midieron y se indicaron en la Tabla 4.

Tabla 1

	Unidad	LLDPE-1 de la invención	LLDPE-2 de la invención	LLDPE-A comparativo	LLDPE-B comparativo
Densidad	g/cc	0,917	0,918	0,920	0,918
I ₂	g/10 min	0,53	1,05	0,5	1,0
I ₂₁	g/10 min	13,6	29,7		
I ₂₁ /I ₂		25,7	28,2		
Mn	g/mol	41.099	33.400	32.271	42.796
Pm	g/mol	129.771	110.996	137.812	106.903
Mz	g/mol	321.770	293.226	454.055	200.564
P _m /P _n		3,16	3,32	4,27	2,50
P _z /P _m		2,48	2,64	3,29	1,88
Eta* (0,1 rad/s)	Pa.s	13.390	7.953	16.700	6.775
Eta* (1,0 rad/s)	Pa.s	11.197	6.931	12.095	6.515
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	6.392	4.243	6.348	5.168
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	2.316	1.648	2.195	2.464
Eta* 0,1/Eta* 100		5,78	4,82	7,61	2,75

ES 2 617 593 T3

	Unidad	LLDPE-1 de la invención	LLDPE-2 de la invención	LLDPE-A comparativo	LLDPE-B comparativo
Tan delta		14	19,1	6,2	44,4
Resistencia a la fusión	cN	4,5	2,8	5,5	2,6
Vinilos	por carbonos ¹⁰⁰⁰	0,070	0,055	0,296	0,038
ZSVR		1,13	1,16	1,34	1,10

Tabla 2

	LLDPE-1 de la invención	LLDPE-2 de la invención
Presión del reactor (MPa) ((psi))	2,44 (348)	2,44 (348)
Temperatura del lecho (°C)	75	75
Presión parcial de C ₂ (MPa) ((psi))	1,33 (190)	1,33 (190)
Relación molar C ₆ /C ₂	0,014	0,015
Relación del flujo C ₆ /C ₂	0,059	0,069
H ₂ ppm/% en moles de C ₂	3,41	5,01
H ₂ PPM	177,7	260,9
Isopentano (% en moles)	7,45	7,46
Tiempo de residencia del reactor (h)	2,46	2,73

Tabla 3

		Película de la invención 1	Película de la invención 2	Película comparativa A	Película comparativa B
		(LLDPE 1 de la invención) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE 2 de la invención) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE A comparativo) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE B comparativo) al 80 % + (LDPE) al 20 %
Espesor de la película	µm (mil)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)	25,4 (1)
BUR		2,5	2,5	2,5	2,5
Rendimiento específico	g/s/cm (lb/h/pulg.)	0,682 (10,3)	0,682 (10,3)	0,682 (10,3)	0,688 (10,4)
Hueco del troquel	µm (mil)	2286 (90)	2286 (90)	2286 (90)	2286 (90)
Presión del cabezal	MPa (psi)	29,4 (4194)	22,2 (3176)	28,1 (4020)	26,7 (3815)
Altura de la línea de congelación	cm (pulg.)	78,7(31)	78,7(31)	76,2 (30)	83,8 (33)
Temperatura de la línea de congelación	°C (°F)	42,2 (108)	42,2 (108)	42,2 (108)	41,7(107)

		Película de la invención 1	Película de la invención 2	Película comparativa A	Película comparativa B
Temperatura de fusión	°C (°F)	218,9 (426)	212,2 (414)	214,4 (418)	218,3 (425)
Perfil de temperatura de extrusora establecido a					
Barril T1	°C (°F)	176,7 (350)	176,7 (350)	176,7 (350)	176,7 (350)
Barril T2	°C (°F)	212,8(415)	212,8 (415)	212,8 (415)	212,8 (415)
Barril T3	°C (°F)	190,6 (375)	190,6 (375)	190,6 (375)	190,6 (375)
Barril T4	°C (°F)	157,2(315)	157,2 (315)	157,2(315)	157,2 (315)
Barril T5	°C (°F)	157,2 (315)	157,2(315)	157,2(315)	157,2 (315)
Tamiz T	°C (°F)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Adaptador T	°C (°F)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)	215,6 (420)
Bloque T	°C (°F)	226,7 (440)	226,7 (440)	226,7 (440)	226,7 (440)
Troquel inferior T	°C (°F)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)
Troquel interno T	°C (°F)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)
Troquel superior T	°C (°F)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)

Tabla 4

		Película de la invención 1	Película de la invención 2	Película comparativa A	Película comparativa B
		(LLDPE 1 de la invención) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE 2 de la invención) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE A comparativo) al 80 % + (LDPE) al 20 %	(LLDPE B comparativo) al 80 % + (LDPE) al 20 %
Dardo A	g	493	649	190	223
Rasgado MD	g/μm (g/mil)	3,98 (102)	5,54 (142)	3,47 (89)	4,21 (108)
Brillo 45	%	70,0	72,0	69,0	78,0
Turbidez total	%	9,0	7,0	10,0	5,0

Métodos de ensayo

- 5 Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

Índice de fusión

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

Densidad

- 10 Las muestras para la medición de la densidad se prepararon de acuerdo con la Norma ASTM D4703. Las mediciones se hicieron dentro de la hora desde la compresión de la muestra usando la Norma ASTM D792, Método B.

Reología de cizalla dinámica

Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en aire. Después, la muestra se recogió fuera de la prensa y se puso en la encimera para que se enfriase.

- 5 Las mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner a cero el hueco. La muestra se puso en la placa y se dejó que se fundiera durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron entonces hasta 2 mm, la muestra se recortó y después comenzó el ensayo. El método tiene un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C sobre un intervalo de frecuencia de 0,1-100 rad/s en cinco puntos por intervalo de diez. La amplitud de esfuerzo fue constante al 10 %. La respuesta a la tensión se analizó en cuanto a amplitud y fase, a partir de lo cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo de complejo (G^*), la viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$.

15 Resistencia en estado fundido

Las mediciones de resistencia en estado fundido se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruyó un fundido de polímero a través de un troquel capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro de capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro de capilar) de 15.

- 20 Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se ejecuta a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es de 190°C. La muestra se arrastra uniaxialmente a un conjunto de rodillos de compresión de aceleración situados 100 mm por debajo del troquel con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registra como una función de la velocidad de captación de los rodillos de compresión. La resistencia en estado fundido se indica como la fuerza estable (cN) antes de que el filamento se rompa. Se usan las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en estado fundido: velocidad de émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro de barril = 12 mm.

Cromatografía de permeación en gel a alta temperatura

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

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

- 40 El conjunto de columna de GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular. El peso molecular (PM) de los patrones varía desde 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 los pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrón 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 estrechas se ejecutan en primer lugar y con el fin de disminuir el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de patrones de poliestireno se convierten en el peso molecular de polietileno usando la siguiente Ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

- 55 donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como se marque), y B es igual a 1,0. Se conoce por los expertos 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 amplio. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener

los valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o P_m/P_n), y las estadísticas relacionadas (se refiere en general a resultados de GPC convencional o cc-GPC), se define aquí como el método modificado de Williams y Ward.

Método de medición de la viscosidad a cizallamiento cero con fluencia

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

15 Se aplica una tensión de cizallamiento constante de 20 Pa para todas las muestras a fin de asegurarse de que la velocidad de cizallamiento en estado estacionario sea lo suficientemente baja como para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de cizallamiento en estado estacionario 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 el último 10% de ventana de tiempo de la presentación gráfica de log(J(t)) vs. log(t), donde J(t) es el comportamiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es superior a 0,97, se considera alcanzado el estado estacionario, y, entonces, se detiene el ensayo de la fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple con el criterio en 2 horas. La velocidad de cizallamiento en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del gráfico de ε frente a t, donde ε es la tensión. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada con respecto a la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

25 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza un ensayo de cizallamiento de amplitud oscilante de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia sobre el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad de los complejos de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior a 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y se descarta el resultado.

30 La relación de la viscosidad a cizallamiento cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular medio en peso equivalente ($P_m\text{-gpc}$) de acuerdo con la siguiente Ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29^{-15} P_{p\text{-gpc}}^{3,65}}$$

35 El valor ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190°C a través del método que se ha descrito anteriormente. El valor $P_m\text{-gpc}$ se determina mediante el método de GPC convencional. La correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su $P_m\text{-gpc}$ se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineales. Puede encontrarse una descripción para la relación ZSV- P_m 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), 66ª 887-891.

40 Insaturación de vinilo

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

¹³C RMN

45 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno que contenía Cr(AcAc)₃ 0,025 M a una muestra de 0,4 g en un tubo de RMN de 10 mm Norell 1001-7, y después mediante purga en una caja N₂ durante 2 horas. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C usando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Los datos se recogieron usando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una criosonda CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL.

50 Los datos se adquirieron a las 57-80 horas por archivo de datos, un retardo de repetición de pulsos de 7,3 s (retardo de 6 s + tiempo de adquisición de 1,3 s), ángulos de giro de 90 grados, y desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se hicieron en muestras no giratorias en el modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de RMN caliente (125°C), y se dejó que se equilibrasen térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la

adquisición de datos. El número de ramificaciones se calculó a partir de la integral de la región pico a 32,7 ppm y su relación relativa del pico de LDPE puro.

Condiciones de ensayo de las películas

Las siguientes propiedades físicas se miden en las películas producidas:

- 5 - Turbidez total: Las muestras medidas para determinar la turbidez global se muestrean y se preparan según la Norma ASTM D 1746. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para el ensayo.
- Brillo a 45°: ASTM D-2457.
- Resistencia al cizallamiento MD y CD Elmendorf: ASTM D-1922
- 10 - Resistencia al impacto por dardo: ASTM D-1709, Método A y B

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, que comprende:
 - (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende:
 - menos de o igual a 100 por cien en peso de las unidades derivadas de etileno;
 - 5 menos de 35 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
 - en donde dicha composición de polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución del peso molecular (P_m/P_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 del peso molecular (P_z/P_m) en el intervalo de desde 2,2 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 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 desde 1 a 1,2;
 - 10 (b) desde 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de 6 a 10.
- 15 2. Una película que comprende una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de película, que comprende:
 - (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende:
 - menos de o igual a 100 por cien en peso de las unidades derivadas de etileno;
 - menos de 35 por ciento en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
 - 20 en donde dicha composición de polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,905 a 0,925 g/cm³, una distribución del peso molecular (P_m/P_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 del peso molecular (P_z/P_m) en el intervalo de entre 2,2 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 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;
 - 25 (b) desde 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (P_m/P_n) en el intervalo de 6 a 10.

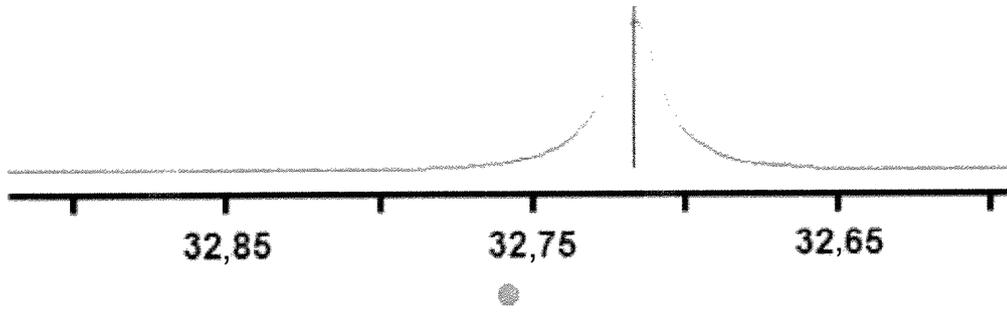


Figura 1