

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 027**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2012 PCT/US2012/041094**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12170526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2012 E 12728891 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2718365**

54 Título: **Composiciones de resina mejoradas para revestimiento por extrusión**

30 Prioridad:

10.06.2011 US 201113157428

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

21.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 626 027 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de resina mejoradas para revestimiento por extrusión

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de extrusión de polietileno. En particular, la invención se refiere a composiciones de extrusión de polímeros de etileno que tienen un alto adelgazamiento y un estrechamiento sustancialmente reducido. La invención se refiere, además, a un método de preparación de la composición de extrusión de polímero de etileno y a un método de preparación de un artículo revestido por extrusión, un artículo en la forma de un perfil de extrusión y un artículo en la forma de una película moldeada por extrusión.

Antecedentes y compendio de la invención

10 Se sabe que puede utilizarse polietileno de baja densidad (LDPE) producido por polimerización de etileno a alta presión con iniciadores de radicales libres así como también polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) homogéneo o heterogéneo y polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) producidos por copolimerización de etileno y α -olefinas con catalizadores de coordinación de Ziegler (metal de transición) o metalloceno a presiones bajas a medias, por ejemplo, para sustratos de revestimiento por extrusión como cartón, papel y/o sustratos poliméricos; para preparar
15 una película moldeada de extrusión para aplicaciones como pañales desechables y envases de alimentos; y para preparar perfiles de extrusión como cables y cubiertas de cables. Sin embargo, aunque el LDPE generalmente presenta una excelente procesabilidad de extrusión y altas velocidades de adelgazamiento por extrusión, las composiciones de extrusión de LDPE carecen de resistencia mecánica y tenacidad suficiente para muchas aplicaciones. Para propósitos de revestimiento por extrusión y moldeo por extrusión, los esfuerzos por mejorar la
20 resistencia mecánica proporcionando composiciones de LDPE con altos pesos moleculares (es decir, con un índice en fusión, I_2 , menor que aproximadamente 2 g/10 min) no resultan eficaces ya que dichas composiciones presentan inevitablemente una resistencia en estado fundido demasiado elevada como para obtener un adelgazamiento exitoso a altas velocidades de producción.

25 Si bien las composiciones de extrusión de LLDPE y ULDPE ofrecen propiedades de resistencia mecánica y tenacidad mejoradas y las composiciones de extrusión de MDPE (polietileno de densidad media) ofrecen una resistencia de barrera mejorada (p. ej., frente a la permeación de humedad y grasa), estos polímeros lineales de etileno presentan una inestabilidad de estiramiento y un estrechamiento inaceptablemente altos; también presentan una procesabilidad de extrusión relativamente deficiente en comparación con el LDPE puro. Una propuesta comúnmente empleada en la industria es mezclar LDPE con LLDPE. Con los LDPE utilizados actualmente, deben
30 emplearse grandes cantidades de LDPE (p. ej., más del 60%) para alcanzar el estrechamiento requerido. En algunas circunstancias, la disponibilidad de LDPE puede ser limitada, o puede haber otros motivos para desear un nivel más bajo de LDPE, sin aumentar indebidamente el estrechamiento. Se ha descubierto que si se emplean dos resinas de LDPE diferentes, una con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, y un índice en fusión de 0,1 a 3 g/10 min, y otra con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, y un índice de fusión de 5 a 15 g/10
35 min, se requiere menos que la cantidad total de LDPE (p. ej., menos del 50%) para alcanzar el mismo estrechamiento. Esto permite, además, que la porción de LLDPE sea adaptada más cuidadosamente para cumplir con requisitos específicos, como la sellabilidad o tenacidad.

Por lo general, se cree que el estrechamiento y la resistencia en estado fundido están inversamente relacionados. Así, en referencias como las patentes de EE.UU. 5.582.923 y 5.777.155 de Kale et al., la adición de LLDPE para
40 mejorar la tenacidad física se produjo a expensas de ciertos factores de capacidad de extrusión como por ejemplo, un mayor estrechamiento. Así, en la industria del revestimiento por extrusión, la práctica actual consiste en utilizar un LDPE con un índice en fusión más bajo para extrusión en equipos de matriz más estrechos y velocidades de arranque máximas relativamente bajas. Dichas resinas de LDPE de autoclave de bajo índice en fusión proporcionan un bajo estrechamiento (menor que aproximadamente 6,35 cm (2,5 pulg) (3,17 cm (1,25 pulg) para cada lado)) y una velocidad de adelgazamiento suficiente. Esto se da típicamente en los equipos más antiguos. Los equipos más rápidos, que típicamente tienen mayores anchuras de matriz y un enmarcado interno mejorado, se
45 alimentan con LDPE de autoclave de mayor índice de fusión, que desafortunadamente, tiende a producir un mayor estrechamiento.

50 El documento WO 2011/037590 se refiere a composiciones de poliolefina que comprenden polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad que son útiles para producir películas, laminados y revestimientos por extrusión.

El documento US 6114456 se refiere a composiciones de polietileno y a películas de las mismas que combinan excelentes propiedades ópticas y mecánicas con buena procesabilidad y posibilidades de reducción del volumen, lo que asegura, a su vez, una excelente rigidez.

55 En la práctica preferida de la presente invención, el estrechamiento es menor que aproximadamente 6,35 cm (2,5 pulg) (3,17 cm (1,25 pulg) por lado) a una velocidad de tracción de aproximadamente 243 m/min (880 pie/min). En general, el estrechamiento disminuye con el aumento de las velocidades de tracción, lo que hace que el estrechamiento resulte particularmente problemático cuando se emplean equipos más antiguos que se limitan a las

velocidades de tracción disponibles. El intervalo práctico del índice en fusión es de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 g/10 min en la mayoría de las aplicaciones de revestimiento, y las composiciones de la presente invención pueden abarcar este intervalo completo. Es deseable que la velocidad operativa máxima del equipo de revestimiento por extrusión no esté limitada por las propiedades de la resina que se está utilizando. Así, es deseable emplear una resina que no presente inestabilidad ni rotura antes de que se alcance la velocidad máxima de producción. Incluso se considera más deseable que dicha resina presente un estrechamiento muy bajo, menor que aproximadamente 6,35 cm (2,5 pulg). Las resinas proporcionadas en esta invención presentan un bajo estrechamiento y una excelente estabilidad de adelgazamiento, mientras que la capacidad de adelgazamiento requerida se obtiene seleccionando el índice en fusión correcto. Típicamente, el índice en fusión de la mezcla total está en el intervalo de 5 a 15 g/10 min. Otra característica de esta invención es que proporciona una composición de resina a un MI de 8, por ejemplo, que será adecuado para la extrusión tanto en equipos más antiguos que tienen una velocidad de arranque lenta como en equipos modernos de alta velocidad. En ambas situaciones, el estrechamiento puede ser menor que 6,35 cm (2,5 pulg).

Se ha descubierto que a un índice en fusión fijo, cuanto mayor es la resistencia en estado fundido de la composición total, menor es el estrechamiento que se observa. En general, se prefiere que la composición presente la siguiente relación: resistencia en estado fundido (cN) x índice en fusión (g/10 min), que será mayor o igual que 24. Preferentemente, la resistencia en estado fundido (cN) x el índice en fusión (g/10 min) es mayor o igual que 26, más preferentemente, mayor que 28.

El LLDPE en las mezclas preferidas para uso en la preparación de las composiciones de la presente invención puede ser cualquier LLDPE conocido en la técnica, y puede variar dependiendo de las propiedades físicas deseadas, tal como generalmente se conoce en la técnica.

El aspecto de la presente invención es una composición adecuada para uso en aplicaciones de revestimiento por extrusión, que comprende: a. de 40% a 80% en peso de la composición de una primera composición de polietileno, comprendiendo dicha primera composición de polietileno un polietileno lineal de baja densidad con una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,96 g/cm, (medida según la norma ASTM D792), y un índice en fusión (I_2) de 5 a 15 g/10 min; b. de 1% a 10% en peso de la composición de una segunda composición de polietileno, comprendiendo dicha segunda composición de polietileno un polietileno de baja densidad de alta presión con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm, y un índice en fusión de 0,1 a 3 g/10 min; y c. de 10% a 50% en peso de la composición de una tercera composición de polietileno, comprendiendo dicha tercera composición de polietileno un polietileno de baja densidad de alta presión con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm, y un índice en fusión de 5 a 15 g/10 min.

Descripción de las realizaciones preferidas

Los siguientes términos y expresiones tienen el significado dado a los efectos de la presente invención:

"Tracción" se define en la presente memoria como la velocidad a la cual se desplaza el sustrato, estirando o alargando así un extrusado de polímero fundido.

"Adelgazamiento" se define como la velocidad de tracción a la cual se produce la rotura del polímero fundido de la matriz o la velocidad a la cual se aprecia inestabilidad de los bordes.

"Resistencia en estado fundido", a la que también se hace referencia en la técnica relevante como "tensión en fusión", se define y cuantifica en la presente memoria como el esfuerzo o fuerza (tal como se aplica mediante un tambor de bobinado equipado con una célula de deformación) que se requiere para estirar un extrusado fundido a una velocidad de tracción a la cual la resistencia en estado fundido se estabiliza antes de la tasa de rotura por encima de su punto de fusión a medida que atraviesa la matriz de un plastómetro estándar, como el que se describe en la norma ASTM D1238-E. Los valores de resistencia en fusión, que se mencionan en la presente memoria en centi-Newtons (cN), se determinan utilizando un reómetro Gottfert Rheotens a 190 °C. La densidad se analiza de conformidad con la norma ASTM D792.

"Estrechamiento" se define en la presente memoria como la diferencia entre la anchura de la matriz y la anchura del extrusado en el artículo fabricado. Los valores de estrechamiento informados en la presente memoria se determinan a una velocidad de tracción de 134,11 m/min (440 pie/min) que produce un espesor de revestimiento de 25,4 μ m (1 mil) así como también a una velocidad de tracción de 243 m/min (880 ft/min) que produce un espesor del revestimiento de 12,7 μ m (0,5 mil) a una velocidad de extrusión de aproximadamente 113,39 kg/h (250 lb/h), empleando un diámetro de 8,89 cm (3,5 pulg), un revestidor por extrusión 30:1 L/D Black-Clawson equipado con una matriz de 76,2 cm (30 pulg) de anchura enmarcada de 60,96 cm (24 pulg) y con una separación de matriz de 635 μ m (25 mil).

El término "polímero", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, ya sea de un mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero abarca así el término "homopolímero", usualmente empleado para hacer referencia a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, así como también "copolímero" que hace referencia a polímeros preparados con dos o más tipos de monómeros diferentes.

El término "LDPE" también puede mencionarse como "polímero de etileno a alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define como un polímero que se somete a homopolimerización o copolimerización total o parcial en reactores tubulares o autoclaves a presiones mayores que 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, como peróxidos (ver, p. ej. el documento US 4.599.392, que se incorpora a la presente por referencia).

El término "LLDPE" se define como cualquier copolímero de polietileno lineal o sustancialmente lineal. El LLDPE puede elaborarse por medio de cualquier procedimiento, como fase gaseosa, fase en solución, o suspensión o combinaciones de los mismos.

Métodos de ensayo

Índice en fusión

El índice en fusión, o I_2 , se mide de conformidad con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se informa en gramos eluidos cada 10 min. El I_{10} se midió de conformidad con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se informó en gramos cada 10 min.

Densidad

Las muestras moldeadas por compresión para medición de la densidad se preparan de conformidad con la norma ASTM D 4703. Las mediciones de densidad se realizan conforme a la norma ASTM D792, Método B dentro de las 2 horas del moldeo.

Espectroscopía mecánica-dinámica

Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulg) a 176,66°C durante cinco minutos, a una presión en aire de 1500 psi. Después la muestra se retiró de la prensa y se la colocó en la encimera para dejarla enfriar.

Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrico Avanzado (ARES, por sus siglas en inglés)" de TA Instruments (New Castle, DE), equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro) bajo purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Después las placas se aproximaron hasta una separación de 2 mm, se recortó la muestra (se retiró la muestra sobrante que sobresalía de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro") y después se inició el ensayo. Al método se le incorporó un plazo adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C durante un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de deformación se mantuvo constante al 10%. La respuesta al esfuerzo se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de lo cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad compleja η^* , la tangente (δ) o la tangente delta.

Resistencia en fusión

Las mediciones de la resistencia en fusión se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (de aproximadamente 25 a 30 g) se alimentó dentro del tambor (L=300 mm, diámetro=12 mm) del reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de 30 mm de longitud, diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 min, se puso en marcha el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s, lo que corresponde a una velocidad de corte de pared de 38,2 s^{-1} al diámetro de matriz dado. La temperatura de ensayo estándar fue de 190°C. La muestra se estiró uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos prensadores de aceleración ubicados a 100 mm por debajo de la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s^2 . La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos pensadores. La resistencia en fusión se informó como la fuerza nivelada (cN) antes de la rotura del filamento. Se emplearon las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en fusión: velocidad del émbolo = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s^2 ; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.

Cromatografía de permeación en gel a alta temperatura

El sistema de cromatografía de permeación en gel (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) a 150°C (otros instrumentos adecuados de GPC a alta temperatura incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recopilación de datos se realiza empleando un programa informático Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema está equipado, además, con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Pueden emplearse columnas adecuadas de GPC a alta temperatura, tal como cuatro columnas de 13 micrones Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm con relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrones

(MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se hace funcionar a 140°C y el compartimento de la columna se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 µl. El caudal a través de GPC se fija en 1 ml/min.

El conjunto de columnas de GPC se calibra mediante la utilización de 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones oscila entre 580 y 8.400.000 y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene por lo menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón pueden adquirirse en Polymer Laboratories. Se preparan los patrones de poliestireno a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y a 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 min. Se ensayan primero las mezclas patrón estrechas y en orden decreciente de componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno utilizando la Ecuación 1 (según lo describen Williams y Ward en *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ec. 1})$$

en la que M es el peso molecular del polietileno o del poliestireno (según se indica), y B es igual a 1,0. El experto en la técnica sabe que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración utilizando un patrón de polietileno amplio. El uso de este método de calibración del polietileno para obtener valores de pesos moleculares, como la distribución de pesos moleculares (MWD o M_w/M_n), y estadísticas relacionadas (por lo general, se refiere a resultados de GPC o cc-GPC convencionales), se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward.

Descripción de la composición

Las composiciones de la presente invención comprenden por lo menos tres componentes. El primer componente, que es un polietileno lineal de baja densidad, comprende de 40% a 80% en peso de la composición.

Puede utilizarse cualquier tipo de PE lineal en las mezclas que conforman las composiciones preferidas de la presente invención. Esto incluye los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen aún más en la patente de EE.UU. 5.272.236, la patente de EE.UU. 5.278.272, la patente de EE.UU. 5.582.923 y la patente de EE.UU. 5.733.155; las composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado como las de la patente de EE.UU. N° 3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados como los preparados conforme al procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N° 4.076.698; y/o mezclas de los mismos (como los descritos en los documentos US 3.914.342 o US 5.854.045).

El PE lineal puede elaborarse por polimerización en suspensión, fase gaseosa o fase en solución o cualquiera de las combinaciones de las mismas, utilizando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocida en la técnica. De forma similar, el PE lineal puede ser monomodal o multimodal en términos de peso molecular promedio.

Cuando se emplea en la presente invención, el PE lineal tiene preferentemente un índice en fusión de 5 a 15 g/10 min o mayor, más preferentemente de 7 a 12 g/10 min.

El PE lineal tiene, además, una densidad de 0,90 a 0,96 g/cm³, preferiblemente de 0,905 a 0,92 g/cm³.

Las composiciones de la presente invención comprenden, además, una segunda resina de polietileno que comprende un polietileno de baja densidad de alta presión. El segundo polietileno comprende de 1% a 10% en peso de la composición total, alternativamente de 2% a 5%. En general, cuanto mayor es la cantidad de esta resina que puede incluirse, menor es el componente de LLDPE que se necesita para lograr buenas propiedades de estrechamiento; sin embargo, a niveles como de 2% a 5%, este componente puede añadirse de manera conveniente mediante un brazo lateral. Dichos materiales de LDPE son muy conocidos en la técnica e incluyen resinas elaboradas en reactores tubulares o autoclaves. El LDPE preferido para uso como el segundo polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³. El LDPE preferido para uso en el segundo polietileno tiene un índice en fusión de 0,4 a 2,5 g/10 min, preferentemente menor o igual que 1 g/10 min.

Las composiciones de la presente invención comprenden, además, una tercera resina de polietileno que también comprende un polietileno de baja densidad de alta presión. El tercer polietileno comprende de 10% a 50% en peso de la composición total, más preferentemente de 15% a 35%. Dichos materiales de LDPE son muy conocidos en la técnica e incluyen resinas elaboradas en reactores tubulares o autoclave. El LDPE preferido para uso como el tercer polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³. El LDPE preferido para uso en el tercer polietileno tiene un índice de fusión de 5 a 15 g/10 min, preferentemente de 7 a 12 g/10 min.

La composición global tiene, preferentemente, un índice en fusión de 5 a 15 g/10 min, preferentemente de 7 a 12 g/10 min, y una densidad de 0,90 a 0,96 g/cm³.

La composición puede comprender uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes deslizantes, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, antioxidantes o agentes antivaho. También pueden incluirse en la composición obtenida por extrusión de polímero de etileno de la presente invención aditivos tales como antioxidantes (p. ej., fenólicos impedidos como Irganox® 1010 o Irganox® 1076 suministrados por Ciba Geigy), fosfitos (p. ej. Irgafos® 168 también suministrado por Ciba Geigy), aditivos adherentes (p. ej. PIB), Standostab PEPQ™ (suministrado por Sandoz), pigmentos, colorantes, rellenos y similares, en la medida en que no interfieran con el alto adelgazamiento y el estrechamiento sustancialmente reducido descubiertos por las Solicitantes. Estas composiciones no contienen preferiblemente o contienen cantidades limitadas de antioxidantes dado que estos compuestos pueden interferir con la adherencia al sustrato. El artículo elaborado a partir de o elaborado utilizando la composición de la invención puede contener, además, aditivos para mejorar las características antibloqueantes y de coeficiente de fricción que incluyen, entre otros, dióxido de silicio tratado y no tratado, talco, carbonato de calcio y arcilla, así como también amidas de ácidos grasos primarios, secundarios y sustituidos, agentes de liberación de rodillos de enfriamiento, revestimientos de silicona, etc. También pueden añadirse otros aditivos para mejorar las características antivaho de, por ejemplo, películas planas transparentes, según describe, por ejemplo, Niemann en la patente de EE.UU. 4.486.552. También pueden añadirse incluso otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternario solos o en combinación con copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) u otros polímeros funcionales, para mejorar las características antiestáticas de revestimientos, perfiles y películas de esta invención y permitir, por ejemplo, el acondicionamiento o la elaboración de artículos electrónicamente sensibles. También pueden agregarse otros polímeros funcionales, como polietileno injertado con anhídrido maleico para mejorar la adherencia, especialmente a sustratos polares.

Las mezclas preferidas para la elaboración de las composiciones de extrusión poliméricas de esta invención pueden prepararse por cualquier medio conocido en la técnica, entre los que se incluyen el mezclado con secado en tambor, alimentación por peso, mezclado con disolventes, mezclado por fusión mediante extrusión de brazo lateral o de compuestos, o similares, así como también combinaciones de los mismos. Sorprendentemente, teniendo en cuenta la diferencia del índice en fusión que existe entre el componente de LDPE de bajo índice de fusión y el componente de índice de fusión más alto, ya sea LDPE o PE lineal, estas mezclas no requieren procedimientos de mezclado especiales para evitar geles.

La composición de extrusión inventiva también puede mezclarse con otros materiales poliméricos, tales como polipropileno, copolímeros de etileno de alta presión como etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-acrilato de etilo (EEA) y etileno-ácido acrílico (EAA) y similares, interpolímeros de etileno-estireno, siempre que se mantengan la reología y la arquitectura molecular necesarias según lo demuestra la GPC con detectores múltiples. La composición puede utilizarse para preparar artículos monocapa o multicapa y estructuras, por ejemplo, como una capa adhesiva, una capa selladora o una capa de unión. Los demás materiales poliméricos pueden mezclarse con la composición inventiva para modificar las características de procesamiento, resistencia de película, sellado térmico o adherencia tal como generalmente se conoce en la técnica.

Las composiciones de de polímeros de etileno de esta invención, ya sean de construcción monocapa o multicapa, pueden utilizarse para elaborar revestimientos por extrusión, perfiles por extrusión y películas planas por extrusión, tal como se conoce generalmente en la técnica. Cuando la composición inventiva se emplea para propósitos de revestimiento o en construcciones multicapa, los sustratos o capas de materiales adyacentes pueden ser polares o no polares, entre los que se incluyen, por ejemplo, pero sin limitarse a productos de papel, metales, cerámica, vidrio y diversos polímeros, especialmente otras poliolefinas, y combinaciones de los mismos. Para perfilado por extrusión, pueden fabricarse potencialmente diversos artículos que incluyen, entre otros, burletes para refrigeradores, alambres y cubiertas de cables, revestimiento de cables, tubos de uso médico y tuberías de agua, en los que las propiedades físicas de la composición son adecuadas para tal fin. La película moldeada por extrusión elaborada a partir de o con la composición inventiva, también puede utilizarse potencialmente en aplicaciones de envoltura por estirado y envases de alimentos.

Experimentación

Para demostrar la efectividad de las composiciones de la presente invención, se realizan los siguientes experimentos.

50 Se produce el polietileno lineal de baja densidad, "LLDPE-1" mediante un procedimiento de solución de reactor dual con catalizadores de geometría restringida utilizados en ambos reactores. El LLDPE-1 se describe más completamente en la Tabla 1.

El LDPE-1 es un polietileno de baja densidad de alta presión elaborado en un reactor autoclave. El LDPE-1 se describe más completamente en la Tabla 1.

55 El LDPE-2 es un polietileno de baja densidad de alta presión elaborado en un reactor autoclave. El LDPE-2 se describe más completamente en la Tabla 1.

Mezcla

Se combinan el componente de LLDPE y los dos componentes de LDPE en una extrusora de tornillo doble de 18

mm (micro-18). La extrusora de tornillo doble empleada es una máquina Leistritz controlada por un programa informático Haake. La extrusora tiene cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y una matriz de filamentos de 3 mm. La zona de alimentación se enfría con agua de río que fluye, mientras que las zonas restantes 1-5 y la matriz se calientan eléctricamente y se enfrían por aire a 120, 135, 150, 190, 190 y 190°C, respectivamente. Los componentes de mezcla de pélets se combinan en una bolsa de plástico y se mezclan a mano en un tambor. Después de precalentar la extrusora, se calibran los transductores de presión de matriz y célula de carga. La unidad matriz de la extrusora se hace funcionar a 200 rpm, lo que resulta por transferencia de velocidad a una velocidad de tornillo de 250 rpm. Después se alimenta la carga seca a la extrusora (2,72-3,62 kg/h (6-8 lb/h) mediante un alimentador con dos tornillos sinfín de mezcla K-Tron modelo # K2VT20 utilizando tornillos sinfín de mezcla de pélets. La tolva del alimentador se rellena con nitrógeno y el cono de alimentación hacia la extrusora se sella con papel aluminio para minimizar la intrusión de aire para minimizar la posible degradación por oxígeno del polímero. Se enfría rápidamente el filamento resultante con agua, se lo seca con cuchilla de aire y se da forma de pélet con una cortadora Conair.

Se realizan un total de cuatro mezclas a diferentes relaciones de mezcla tal como se menciona en la Tabla 2. En cada mezcla, la suma de los componentes de LDPE se mantiene a un 30% constante y el componente de LLDPE se mantiene a 70%.

Revestimiento por extrusión

Todos los experimentos de revestimiento se realizaron en una línea de revestimiento por extrusión/laminación Black-Clawson. Se midió la cantidad de estrechamiento (diferencia entre la anchura del revestimiento y la anchura de enmarcado reales con una separación de aire de 15 cm (6 pulg)) a 134,11 mpm (440 fpm) y 268,22 mpm (880 fpm) lo que da como resultado revestimientos de 25,4 μm (1 mil) y 12,7 μm (1/2 mil), respectivamente. El adelgazamiento es la velocidad a la cual se notaron imperfecciones en los bordes o la velocidad a la cual la cortina fundida se desprende por completo de la matriz. Aunque el equipo puede alcanzar velocidades de tracción de 914,4 mpm (3000 fpm), en estos experimentos la velocidad máxima utilizada fue de 457,2 mpm (1500 fpm). Esta es la operación normal y se realiza para conservar el papel y maximizar el número de experimentos que pueden llevarse a cabo en la máquina para cada rodillo de cartón comprado. La corriente del motor también se registra en la extrusora de 8,89 cm (3,5 pulg) de diámetro de 150 caballos de fuerza durante velocidades de tornillo de aproximadamente 90 rpm lo que resulta en un rendimiento de 113,39 kg/h (250 lb/h). La cantidad de contrapresión se registra para cada polímero sin cambiar la posición de la válvula. Se producen mezclas de los diversos componentes por ponderación de los pélets conforme a las relaciones enumeradas en la Tabla 2 y por posterior mezcla en tambor de las muestras hasta lograr una mezcla homogénea (aproximadamente 30 min por cada muestra).

Discusiones de los resultados

Los datos de caracterización para los componentes puros utilizados en las mezclas se mencionan en la Tabla 1. En cada una de las cuatro mezclas, la suma de los componentes de LDPE se mantiene a un 30% constante y el componente de LLDPE se mantiene a 70%. Por lo tanto, la mejora de resistencia en fusión y el estrechamiento en el rendimiento de los ejemplos de la invención pueden considerarse como atribuidos únicamente a la presencia de dos componentes de LDPE y no a un mayor nivel de LDPE en la mezcla. Se caracterizaron estas cuatro mezclas con los resultados mostrados en la Tabla 2. Puede apreciarse en la tabla que, a pesar del nivel aumentado del LDPE fraccional en los ejemplos de la invención, el índice en fusión total se mantiene aproximadamente constante y no se observan cambios significativos en I_{10}/I_2 . En reología de corte DMS, los ejemplos de la invención no muestran ningún aumento significativo de la viscosidad, con sólo un leve aumento de la elasticidad (la tangente delta cae levemente). La mejora más significativa se da en la resistencia en fusión, que aumentó de 2,9 cN a 3,6 cN en el ejemplo 3, una mejora del 24%. Se sabe que la resistencia en fusión es crítica para reducir el estrechamiento en el revestimiento por extrusión. Cabe destacar que en este estudio, la mejora de la resistencia en fusión no se da a expensas de la reducción del índice en fusión o del sacrificio de la extrudabilidad de la resina en la extrusora. Esto puede apreciarse claramente en la Tabla 3 donde la potencia, el amperaje y la temperatura de fusión permanecen aproximadamente iguales en comparación con el ejemplo comparativo, mientras que el estrechamiento se mejora significativamente para los ejemplos de la invención, al igual que el adelgazamiento. También se encontró que los ejemplos de la invención cumplen con la siguiente relación:

$$\text{Resistencia en fusión} \times \text{índice en fusión} (I_2) > 24.$$

Típicamente, cuanto mayor es la resistencia en fusión a un índice en fusión fijo, menor es el estrechamiento de la resina en el revestimiento por extrusión.

Tabla 1: Índices en fusión, densidades, viscosidad por DMS, resistencia en fusión y datos de TDGPC obtenidos de la calibración convencional para los componentes puros de las mezclas.

Descripción de la muestra	LLDPE-1	LDPE-1	LDPE-2
Densidad (g/cm ³)	0,913	0,919	0,917
I ₂ (g/10 min)	10,1	0,47	7,6
I ₁₀ /I ₂	9,6	13,7	9,6
M _n (conv) (g/mol)	17.580	12.460	14.510
M _w (conv) (g/mol)	57.260	259.820	152.760
M _z (conv) (g/mol)	163.600	1.080.100	594.100
M _w /M _n (conv)	3,26	20,85	10,53
Eta 0,1 rad/s (Pa.s)	1.187	21.677	2.330
Eta 1,0 rad/s (Pa.s)	1.033	8.482	1.560
Eta 10 rad/s (Pa.s)	701	2.618	731
Eta 100 rad/s (Pa.s)	351	674	265
Tan delta 0,1 rad/s	20,7	1,7	5,8
Resistencia a la fusión (cN)	0,4	23,9	7,4

Tabla 2: Índices de fusión, densidades, viscosidad por DMS, resistencia a la fusión y datos de TDGPC obtenidos de la calibración convencional para las mezclas.

Descripción de la muestra	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de la invención
Relación de mezcla	70% LLDPE-1 + 30% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 2,1% LDPE-1 + 27,9% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 2,8% LDPE-1 + 27,2% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 3,5% LDPE-1 + 26,5% LDPE-2
Densidad (g/cm ³)	0,915	0,915	0,915	0,915
I ₂ (g/10 min)	8,1	8,1	8,1	8,0
I ₁₀ /I ₂	9,6	9,1	9,0	9,1
M _n (conv) (g/mol)	16.390	16.540	16.830	16.920
M _w (conv) (g/mol)	85.550	87.910	84.880	88.480
M _z (conv) (g/mol)	377.800	396.000	370.100	392.600
M _w /M _n (conv)	5,22	5,31	5,04	5,23
Eta 0,1 rad/s (Pa.s)	1.646	1.703	1.683	1.786
Eta 1,0 rad/s (Pa.s)	1.311	1.345	1.335	1.396
Eta 10 rad/s (Pa.s)	770	790	778	812
Eta 100 rad/s (Pa.s)	340	349	342	357
Tangente delta 0,1 rad/s	11,5	11,0	10,3	9,6

ES 2 626 027 T3

Descripción de la muestra	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de la invención
Resistencia a la fusión (cN)	2,9	3,1	3,5	3,6
Resistencia a la fusión x I ₂	23,5	25,2	27,9	28,6

Tabla 3: Estrechamiento, adelgazamiento y otras condiciones de procesamiento en la línea de revestimiento por extrusión para las mezclas.

Descripción de la muestra	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de la invención
Relación de mezcla	70% LLDPE-1 + 30% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 2,1% LDPE-1 + 27,9% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 2,8% LDPE-1 + 27,2% LDPE-2	70% LLDPE-1 + 3,5% LDPE-1 + 26,5% LDPE-2
Estrechamiento a 134,11 mpm (440 fpm)	8,89 cm (3 1/2 pulg)	8,57 cm (3 3/8 pulg)	7,62 cm (3 pulg)	7,30 cm (2 7/8 pulg)
Estrechamiento a 134,11 mpm (880 fpm)	7,30 cm (2 7/8 pulg)	6,98 cm (2 3/4 pulg)	6,66 cm (2 5/8 pulg)	6,35 cm (2 1/2 pulg)
Adelgazamiento	411,48 mpm (1350 fpm)	> 457,20 mpm (1500 fpm)	> 457,20 mpm (1500 fpm)	> 457,20 mpm (1500 fpm)
Potencia	31	30	31	31
Amperaje	115	112	115	114
Temperatura de fusión	318,33 °C (605 °F)	317,22 °C (603 °F)	315,55 °C (600 °F)	318,33 °C (605 °F)

REIVINDICACIONES

1. Una composición adecuada para uso en aplicaciones de revestimiento por extrusión, que comprende:
 - 5 a. de 40% a 80% en peso de la composición de una primera composición de polietileno, comprendiendo dicha primera composición de polietileno un polietileno lineal de baja densidad con una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,96 g/cm³ (medida según la norma ASTM D792), y un índice en fusión (I_2) de 5 a 15 g/10 min (medido según la norma ASTM D 1238);
 - 10 b. de 1% al 10% en peso de la composición de una segunda composición de polietileno, comprendiendo dicha segunda composición de polietileno un polietileno de baja densidad de alta presión con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³ y un índice en fusión de 0,1 a 3 g/10 min; y
 - c. de 10% al 50% en peso de la composición de una tercera composición de polietileno, comprendiendo dicha tercera composición de polietileno un polietileno de baja densidad de alta presión con una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³ y un índice en fusión de 5 a 15 g/10 min.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la primera composición de polietileno es una composición multimodal en términos de peso molecular promedio.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en donde la primera composición de polietileno tiene una MWD mayor que 4.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde la primera composición de polietileno tiene una MWD menor que 4.
- 20 5. La composición de la reivindicación 1, en donde la primera composición de polietileno tiene una densidad de 0,905 a 0,92.
6. La composición de la reivindicación 1, en donde la primera composición de polietileno tiene un índice en fusión de 7 a 12.
7. La composición de la reivindicación 1, en donde el primer componente de polietileno comprende de 60% a 80% en peso de la composición.
- 25 8. La composición de la reivindicación 1, en donde la segunda composición de polietileno comprende de 2% a 5% en peso de la composición.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde la segunda composición de polietileno tiene un índice en fusión en el intervalo de 0,4 a 2,5, preferentemente en la que la segunda composición de polietileno tiene un índice en fusión menor que 1 g/10 min.
- 30 10. La composición de la reivindicación 1, en donde el tercer polietileno comprende de 15% a 35% en peso de la composición.
11. La composición de la reivindicación 1, en donde la tercera composición de polietileno tiene un índice en fusión en el intervalo de 7 a 12 g/10 min.
- 35 12. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición total tiene un índice en fusión de 5 a 15 g/10 min, preferentemente en la que la composición total tiene un índice en fusión de 7 a 12 g/10 min.
13. La composición de la reivindicación 1, en la que la composición total tiene una densidad de 0,90 a 0,96 g/cm³.
14. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición total está caracterizada por cumplir con la siguiente relación:

Resistencia en fusión x índice en fusión (I_2) > 24.
- 40 15. La composición de la reivindicación 1, que comprende, además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes deslizantes, agentes antibloqueantes, agentes antiestáticos, antioxidantes o agentes antivaho.