

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 518**

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/US2013/062826**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058660**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13776667 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2906627**

54 Título: **Composición sellante**

30 Prioridad:

12.10.2012 US 201261713136 P

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

13.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
WANG, JIAN;
SAINI, GAGAN;
BILGEN, MUSTAFA;
TAMBLING, TROY M. y
REIB, ROBERT N.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 518 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 sellante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición sellante, a un método para producir las mismas, a capas de película y a estructuras multicapa hechas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

El uso de composiciones de polietileno en aplicaciones de sellado es generalmente conocido. Para producir tales composiciones de polietileno puede emplearse cualquier método convencional, tal como un proceso en fase gaseosa, un proceso en suspensión, un proceso en solución o un proceso a alta presión.

10 Se han empleado diversas técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalizadores para producir tales composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de sellado.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de composiciones sellantes, todavía existe la necesidad de una composición sellante que tenga menores temperaturas de sellado por calor y de inicio de la adherencia en caliente, proporcionando al mismo tiempo mayor adherencia en caliente y resistencia al sellado en caliente.

15 Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición sellante, un método para producir las mismas, capas de película y estructuras multicapa hechas a partir de la misma.

20 En una realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende: menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2.

30 En una realización, la presente invención proporciona una composición sellante que comprende: (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal adecuada para aplicaciones de sellado que comprende menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2; y (b) de menos del 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 (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una capa de película que comprende la composición sellante, como se ha descrito anteriormente.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una capa de película que comprende la composición de polietileno lineal de baja densidad, como se ha descrito anteriormente.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una estructura multicapa que comprende una capa de película que comprende la composición sellante, como se ha descrito anteriormente.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una estructura multicapa que comprende una capa de película que comprende la composición de polietileno lineal de baja densidad, como se ha descrito anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no se limita a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

50 Fig. 1 informa de los resultados de RMN-¹³C para un polietileno de baja densidad presente en una composición de mezcla de poliolefina de la invención; y

Fig. 2 es un gráfico que ilustra la relación entre la resistencia de adherencia en caliente y la temperatura de ensayo de las películas de tres capas 1-3 de la invención y las películas de tres capas A-C comparativas.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona una composición sellante, un método para producir la misma, capas de película y estructuras multicapa hechas a partir de la misma.

10 En una realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende: menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2.

15 En una realización, la presente invención proporciona una composición sellante que comprende: (a) una composición de polietileno de baja densidad lineal adecuada para aplicaciones de sellado que comprende menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2; y (b) de menos del 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 (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10.

25 Composición de polietileno lineal de baja densidad

La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, y preferiblemente, la composición de polietileno lineal de baja densidad está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad preferiblemente sustituida 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, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, uno o más comonómeros de α -olefina. Así, 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 lineal de baja densidad adecuada para película soplada de acuerdo con la presente invención (LLDPE) comprende (a) menos del o igual al 100 por ciento, por ejemplo, al menos 65 por ciento, al menos 70 por ciento o al menos 80 por ciento, Al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 35 por ciento, por ejemplo, menos del 25 por ciento, o menos del 20 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

40 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920. Todos los valores y subgrupos individuales de 0,900 a 0,920 g/cm³ se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,900, 0,905, 0,908 o 0,910 g/cm³ hasta un límite superior de 0,914, 0,918, 0,919 o 0,920 g/cm³.

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

50 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida según el método convencional de cromatografía de exclusión (GPC)) en el intervalo de 2,5 a 4,5. Todos los valores y subgrupos individuales de 2,5 a 4,5 se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede variar desde un límite inferior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,0 hasta un límite superior de 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.

55 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,5 a 1,8 g/10 minutos se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede variar desde un límite inferior de 0,5, 0,6 o 0,7 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,2, 1,5 o 1,8 g/10 minutos.

- 5 La composición de polietileno lineal de baja densidad de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular (M_w) en el intervalo de 50.000 a 250.000 daltons. Todos los valores y subgrupos individuales de 50.000 a 250.000 daltons se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede variar desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 daltons hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 daltons.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) (medida según el método convencional de GPC) en el intervalo de 2,2 a 3. Todos los valores y subgrupos individuales de 2.2 a 3 se incluyen aquí y se describen en la presente memoria.
- 10 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores y subgrupos individuales de menos de 0,1 se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,08 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.
- 15 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores y subgrupos individuales de menos del 35 por ciento en peso se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno de baja densidad lineal puede comprender menos del 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos del 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros α -olefina; o
- 20 alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos del 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.
- Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen 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 alfa-olefina ejemplares incluyen, pero no se limitan a propileno, 1-buteno, 1-penteno,
- 25 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-penteno. Los uno o más comonómeros de α -olefina pueden estar seleccionados, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o alternativamente, del grupo constituido por 1-hexeno y 1-octeno.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de por lo menos 75 por ciento en peso se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja
- 30 densidad puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos del 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores y subgrupos individuales de menos de o igual
- 35 a 100 ppm se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos o igual a 6 partes en peso de
- 40 residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en
- 45 hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 1 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en
- 50 hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,25 partes en
- 55 composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,25 partes en
- 60 composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,25 partes en

5 peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Los residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno basado en hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad pueden medirse mediante fluorescencia de rayos X (XRF), que se calibra frente a patrones de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,95 cm (3/8 de pulgada) para la medición de rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tal como por debajo de 0,1 ppm, el ICP-AES sería un método adecuado para determinar los residuos metálicos presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad no tiene substancialmente contenido de cromo, circonio o titanio, es decir, no están presentes, o sólo lo que sería considerados por los expertos en la técnica, trazas de estos metales, tales como, por ejemplo, , menos de 0,001 ppm.

10 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender adicionalmente aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes neutralizantes basados en hidrotalcita, agentes antiestáticos, intensificadores de color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores de UV, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno de la invención puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos. Todos los valores y subgrupos individuales de 0 a 10 por ciento en peso se incluyen aquí y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 5 por ciento por el peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; o alternativamente, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de 0 a 0,5 por ciento por el peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos.

35 Se puede emplear cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de 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 depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede producirse mediante un proceso de polimerización en fase gaseosa en un único reactor en fase gaseosa; sin embargo, la producción de tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad 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, en paralelo o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa en 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, 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 hacer fluir o circular continuamente a través del reactor de polimerización por cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, se puede alimentar a través de una placa distribuidora para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continuo.

55 En producción, un sistema catalizador de metaloceno basado en hafnio que incluye un cocatalizador, como se describe más adelante con más detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases inertes y/o líquidos, por ejemplo, N_2 , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, por ejemplo, estearilamina etoxilada o diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos, se alimentan continuamente en un reactor, por ejemplo, un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación de fluido con uno o más depósitos de descarga, depósitos de compensación, depósitos 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 1,5 a 3,0 MPa (15 a 30 atm), preferiblemente 1,7 a 2,6 MPa (17 a 26 atm). Una placa distribuidora en la parte inferior del lecho de polímero proporciona un flujo uniforme de la corriente de monómero, comonómero y flujo de gases inertes que desciende hacia arriba. También puede proporcionarse un agitador mecánico para proporcionar contacto entre

- las partículas sólidas y la corriente de gas de comonomero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo así que el polímero granular se separe de los gases ascendentes. Los gases que no han reaccionado se enfrían a continuación para eliminar el calor de polimerización, se vuelven a comprimir y después se reciclan al fondo del reactor. Una vez eliminados los hidrocarburos residuales, y la resina es transportada bajo N₂ a un recipiente de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de reacciones catalizadas residuales con O₂ antes de que la composición de polietileno lineal de baja densidad esté expuesta a oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede entonces transferirse a una extrusora para ser peletizada. Tales técnicas de granulación son generalmente conocidas. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede además ser filtrada en estado fundido. Después del proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida se hace pasar a través de uno o más filtros activos, colocados en serie de más de uno, teniendo cada filtro activo un tamaño de retención micrométrico de 2 μm a 400 μm (2 a 4 x 10⁻⁵ m), y preferiblemente de 2 μm a 300 μm (2 a 3 x 10⁻⁵ m), y lo más preferiblemente de 2 μm a 70 μm (2 a 7 x 10⁻⁶ m), con un flujo másico de 1,0 a 20 kg/s/m² (5 a 100 lb/h/pulgada²). Este tamizado en estado fundido adicional se describe en la patente de EE.UU. No. 6,485,662.
- En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación de fluido con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y partículas de composición de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de aporte y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de aporte incluye monómero polimerizable, más preferiblemente etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α-olefina, y puede incluir también agentes de condensación como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N.º 4,543,399, patente de EE.UU. N.º 5,405,922, y la patente de EE.UU. N.º 5,462,999.
- El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, preferentemente partículas de polietileno, generadas por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área en sección transversal. Por tanto, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe superar el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no es superior a 1,5 m/s y usualmente no es suficiente más de 0,23 m/s (0,76 pies/s).
- En general, la relación altura/diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 2: 1 a 5: 1. El intervalo, por supuesto, puede variar en proporciones mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. El área de la sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 veces el área de la sección transversal de la zona de reacción.
- La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interior mayor que la zona de reacción, y puede tener una forma cónica ahusada. Como sugiere su nombre, la zona de reducción de velocidad disminuye la velocidad del gas debido al área transversal aumentada. Esta reducción en la velocidad del gas hace caer las partículas arrastradas dentro del 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 reciclado.
- La corriente de reciclado se comprime en un compresor y después se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor en la que se elimina calor antes de que la corriente vuelva al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para reducir la temperatura de la corriente de gas de ciclo en etapas. También es posible situar el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriar, la corriente de reciclado se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de recirculación enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.
- Preferiblemente, la corriente de reciclado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa distribuidora de gas. Un deflector de gas está preferentemente instalado en la entrada al reactor para evitar que las partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en el fondo del reactor también para facilitar transiciones fáciles entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y los que no lo hacen y viceversa. Dichos deflectores se describen la patente de EE.UU. N.º 4,933,149 y la patente de EE.UU. N.º 6,627,713.
- El sistema de catalizador basado en hafnio usado en el lecho fluidizado se almacena preferiblemente para el servicio en un depósito bajo una capa de un gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema de catalizador basado en hafnio puede añadirse al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y por cualquier medio adecuado, y se añade preferiblemente al sistema de reacción directamente al lecho fluidizado o corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador corriente abajo más alejado en relación con el flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador es alimentado al lecho o línea de reciclado desde un

dispensador. El sistema de catalizador basado en hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferiblemente, el sistema de catalizador basado en hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con partículas de polímero. Inyectar el sistema catalizador basado en hafnio en un punto por encima de la placa de distribución facilita el funcionamiento de un reactor de polimerización en lecho fluidizado.

Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de varias maneras incluyendo, pero no limitándose a, inyección directa a través de una tobera dentro del lecho o línea de gas de ciclo. Los monómeros también se pueden pulverizar sobre la parte superior del lecho mediante una tobera colocada por encima del lecho, lo que puede ayudar a eliminar algún arrastre de finos por la corriente de gas del ciclo.

El fluido de aporte puede ser alimentado al lecho a través de una línea separada al reactor. La composición de la corriente de preparación se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado y la composición de la corriente de aporte se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente estacionaria 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 está comercialmente disponible en una amplia variedad de suministradores. El analizador de gas está típicamente posicionado para recibir gas desde un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

La velocidad de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad puede controlarse convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición del catalizador, la inyección del activador o ambas. Dado que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición del catalizador cambiará la velocidad de reacción y, por lo tanto, la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que entra en el reactor se ajusta para acomodar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Naturalmente, la instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclado es útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para permitir que el operador o un sistema de control automático convencional realice un ajuste adecuado de la temperatura de la corriente de reciclado.

Bajo un conjunto dado de condiciones operativas, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a una altura constante retirando una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en partículas. Dado que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la velocidad de formación del producto, una medición de la elevación de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida es indicativa de la velocidad de formación de composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido constante si no hay presente líquido vaporizable o despreciable en el fluido de entrada.

En la descarga del producto polimérico en partículas del reactor, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Existen numerosas maneras conocidas por la técnica para conseguir esta separación. El sistema de descarga del producto que se pueden emplear alternativamente se describen y reivindican en la patente de EE.UU. N.º 4,621,952. Dicho sistema emplea típicamente al menos un par de depósitos (en paralelo) que comprenden un depósito de sedimentación y un depósito de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase de gas separada devuelta desde la parte superior del depósito de sedimentación hasta un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

En la realización del reactor en fase gaseosa en lecho fluidizado, la temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluidizado en la presente invención oscila entre 70°C, 75°C o 80°C, a 90°C, o 95°C, o 100°C, o 110°C, o 115°C, donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta posible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno de la invención dentro del reactor y el ensuciamiento que puede producirse en el reactor o líneas de reciclado.

El procedimiento anterior es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de α -olefina(s).

Con el fin de mantener una productividad de catalizador adecuada en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial de o superior a 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 están presentes en el reactor de polimerización, están presentes en cualquier nivel que permita alcanzar la incorporación en porcentaje en peso deseada del comonomero en el polietileno final. Esto se expresa como una relación molar de comonomero a etileno como se describe aquí, que es la relación de la concentración de gas de moles de comonomero en el gas de ciclo respecto a la concentración de gas de moles de etileno en el gas de ciclo. En una realización de la producción de la

composición de polietileno de la invención, el comonomero está presente con etileno en el gas de ciclo en un intervalo de relación molar de 0 a 0,1 (comonomero: etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0 a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

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

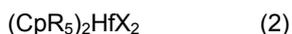
10 En una realización, el procedimiento para producir una composición de polietileno de baja densidad lineal comprende las etapas de: (1) (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina en presencia de un catalizador de metalloceno basado en hafnio mediante un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de etapa única; y (2) produciendo de este modo la composición de polietileno lineal de baja densidad.

15 El sistema catalizador basado en hafnio, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más co-monómeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema catalizador basado en hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de tipo hafnio mono-, bis- o tris-ciclopentadienilo. En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y sus versiones sustituidas. Ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopentafenantrenilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrendenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o " H_4Ind ") y sus versiones sustituidas. En una realización, el componente de hafnoceno es un bis-ciclopentadienil hafnoceno sin puente y sus versiones sustituidas. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil hafnocenos no sustituidos con puente y sin puente, y bis-indenil hafnocenos no sustituidos con puente y sin puente. El término "no sustituido", tal como se utiliza aquí, significa que sólo hay grupos hidruro unidos a los anillos y ningún otro grupo. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención se puede representar por la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



donde n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada C_p es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida de los mismos unidos al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C_1 a C_{10} y alquenos C_2 a C_{12} ; y donde cuando n es 2, cada C_p puede estar unido entre sí a través de un grupo puente A seleccionado del grupo que consiste en alquenos C_1 a C_5 , oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquenos C_1 a C_5 incluyen etileno ($-CH_2CH_2-$) grupos puente; un ejemplo de un grupo puente de alquilamina incluye metilamida ($-(CH_3)N-$); un ejemplo de un grupo puente silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo ($-(CH_3)_2Si-$); y un ejemplo de un grupo puente siloxil-hidrocarburo incluye ($-O-(CH_3)_2Si-O-$). En una realización particular, el componente de hafnoceno está representado por la fórmula (1), donde n es 2 y p es 1 o 2.

40 Tal como se usa en la presente memoria, 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 halógenos tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C_1 a C_{10} , grupos alqueno C_2 a C_{10} , y combinaciones de los mismos. 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 alcocarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquilo 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:



50 donde cada C_p es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está unido al hafnio; cada R se selecciona independientemente entre hidruros y alquilos C_1 a C_{10} , más preferiblemente hidruros y alquilos C_1 a C_5 ; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C_1 a C_{10} y alquenos C_2 a C_{12} y más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en haluros, alquenos C_2 a C_6 y alquilo C_1 a C_6 , y lo más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C_1 a C_5 y alquenos C_2 a C_6 . En una realización más preferida, el hafnoceno está representado por la fórmula (2) anterior, en la que al menos un grupo R es un alquilo como se ha definido anteriormente, preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_5 , y los otros son hidruros. En una realización más preferida, cada C_p está independientemente sustituido con uno de dos tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, e isómeros de los mismos.

- 5 En una realización, el sistema catalizador basado en hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador basado en 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 en forma alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titanía, zirconia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede ser modificado químicamente/físicamente, tal como mediante procesos de fluoración, 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 determinado por análisis de Malvern de 1 a 60 mm; o alternativamente, de 10 a 40 mm.
- 10 El sistema catalizador basado en hafnio puede comprender además un activador. Cualquier activador adecuado conocido para activar los componentes del catalizador hacia la polimerización de olefinas puede ser adecuado. En una realización, el activador es un alumoxano; en el metalumoxano alternativo tal como el descrito por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3 (2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano puede estar co-soportado preferentemente sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varía de 80: 1 a 200: 1, más preferiblemente de 90: 1 a 140: 1.
- 15 Tales sistemas catalizadores basados en hafnio se describen adicionalmente en detalle en la patente de Estados Unidos N.º 6,242,545 y en la patente de Estados Unidos N.º 7,078,467.

Componente de Composición de Polietileno de Baja Densidad

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

- 30 El componente de LDPE tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1000 de carbono y/o hasta 4 por 1000 de carbono. El componente LDPE tiene un pico a 32,7 ppm, medido por RMN ¹³C que indica la presencia del carbono C₃ de una ramificación C₅ o amilo en el componente LDPE. Si el LDPE está presente, la composición sellante puede prepararse mediante cualquier proceso convencional de fusión en estado fundido tal como extrusión a través de una extrusora, por ejemplo, extrusora de husillo simple o doble. El LDPE, LLDPE y opcionalmente uno o más aditivos pueden mezclarse en estado fundido en cualquier orden a través de una o más extrusoras para formar una composición selladora uniforme. Alternativamente, el LDPE, el LLDPE y, opcionalmente, uno o más aditivos pueden mezclarse en seco en cualquier orden y posteriormente extrudirse para formar una película.

- 35 Aplicaciones finales de la composición del sellante

Las composiciones sellantes de acuerdo con la presente invención pueden usarse en cualquier aplicación de sellado, por ejemplo, en aplicaciones de envasado de alimentos y especialidades.

- 40 En una realización, la presente invención proporciona una capa de sellado que comprende una composición sellante que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I₂) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2; y opcionalmente 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 (I₂) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo que comprende:

- 50 (1) Al menos una capa selladora que comprende una composición sellante que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I₂) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2; y opcionalmente 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 (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un método para formar un artículo que comprende las etapas de: (1) seleccionar una composición sellante que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas del etileno; y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2; y opcionalmente 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 (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (2) seleccionar al menos una capa de sustrato; (3) aplicar dicha composición sellante a al menos una superficie de dicha al menos una capa de sustrato; (4) con lo que se forma al menos una capa sellante asociada con al menos una superficie de dicha al menos una capa de sustrato.

Las composiciones sellantes de la presente invención han demostrado mejorar el comportamiento de adherencia en caliente, incluyendo una mayor resistencia de adherencia en caliente, menores temperaturas de inicio de la adherencia en caliente y un ensanchamiento de la ventana de adherencia en caliente.

Las composiciones sellantes de la presente invención se pueden usar en diversas aplicaciones de envasado, por ejemplo, aplicaciones de envasado de alimentos.

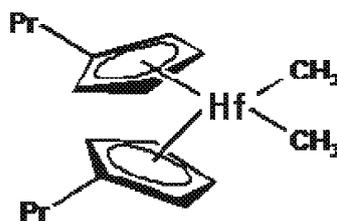
Ejemplos

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 composiciones sellantes de la presente invención han demostrado mejorar el comportamiento de adherencia en caliente, incluyendo una mayor resistencia de adherencia en caliente, menores temperaturas de inicio de la adherencia en caliente más bajas y un ensanchamiento de la ventana de adherencia en caliente.

Composición sellante de la invención 1

La composición sellante de la invención 1 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,912 g/cm³, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,02 g/10 minutos, se obtuvo una relación de fluidez en estado fundido (I_{21}/I_2) de aproximadamente 26,5. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante de la invención 1 y se indican en la Tabla 1.

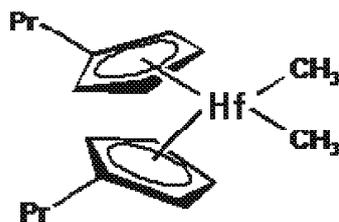
La composición sellante de la invención 1 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un único sistema de reactor de lecho fluidizado de acuerdo con las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1A en presencia de un sistema catalizador basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición sellante de la invención 2

La composición sellante de la invención 2 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,912 g/cm³, un índice de fusión (I_2), Medida a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,04 g/10 minutos, una relación de fluidez en estado fundido (I_{21}/I_2) De aproximadamente 21,3. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante de la invención 2 y se indican en la Tabla 1.

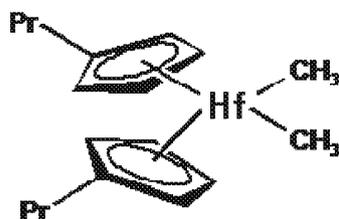
La composición sellante de la invención 2 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un único sistema reactor de lecho fluidizado de acuerdo con las condiciones de polimerización indicadas en la Tabla 1A en presencia de un sistema catalizador basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición sellante de la invención 3

La composición sellante de la invención 3 es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente $0,904 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,95 \text{ g/10}$ minutos, una relación de fluidez en estado fundido (I_{21}/I_2) de aproximadamente $30,9$. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante de la invención 3 y se indican en la Tabla 1.

La composición sellante de la invención 3 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un único sistema de reactor de lecho fluidizado de acuerdo con las condiciones de polimerización mostradas en la Tabla 1A en presencia de un sistema catalizador basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por la siguiente estructura:



Composición sellante comparativa A

La composición sellante comparativa A es un interpolímero de etileno-hexeno, comercialmente disponible bajo el nombre comercial EXCEED 1012CA de EXXONMOBIL Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente $0,911 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $1,05 \text{ g/10}$ minutos, una relación de fluidez en estado fundido (I_{21}/I_2) de aproximadamente $15,9$. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante comparativa A y se indican en la Tabla 1.

Composición sellante comparativa B

La composición sellante comparativa B es un interpolímero de etileno-hexeno, comercialmente disponible bajo el nombre comercial SCLAIR FP112 de NOVA Chemicals, que tiene una densidad de aproximadamente $0,912 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $0,86 \text{ g/10}$ minutos, una relación de flujo de fusión (I_{21}/I_2) de aproximadamente $29,8$. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante comparativa B y se indican en la Tabla 1.

Composición sellante comparativa C

La composición sellante comparativa C es un interpolímero de etileno-octeno, comercialmente disponible bajo el nombre comercial AFFINITY PL1880G de The Dow Chemical Company, que tiene una densidad de aproximadamente $0,904 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2), medido a 190°C y $2,16 \text{ kg}$, de aproximadamente $1,03 \text{ g/10}$ minutos, una relación de fluidez en estado fundido (I_{21}/I_2) de aproximadamente $31,1$. Se midieron propiedades adicionales de la composición sellante comparativa C y se indican en la Tabla 1.

Películas de monocapa de la invención 1-3

Las composiciones de la invención 1-3 se formaron en películas monocapa 1-3 de acuerdo con el siguiente procedimiento y las condiciones del procedimiento se indican en la Tabla 2. Las composiciones de la invención 1-3 se formaron en películas de monocapa de la invención 1-3 por medio de un proceso de película soplada sobre una línea de película soplada de Collin de acuerdo con las condiciones de proceso descritas en la Tabla 2. El aparato de fabricación contiene tres extrusoras: (1) extrusora 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm ; (2) extrusora 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm , y (3) extrusora 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm , cada uno de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de las tres extrusoras, dependiendo del material, es de $10\text{-}15 \text{ kg/h}$. Cada extrusora tiene un husillo con filete de avance simple estándar. El diámetro de la boquilla es de 60 mm . La velocidad máxima de salida de la línea es de 30 m/min . Las condiciones de extrusión se indican en la Tabla 2.

Se prepararon películas monocapa mediante extrusión de la misma composición polimérica a través de tres extrusoras paralelas. Las películas monocapa 1-3 de la invención se ensayaron en cuanto a sus propiedades y esas propiedades se enumeran en la Tabla 3.

Películas de monocapa comparativas A-C

- 5 Las composiciones comparativas A-C se formaron en películas monocapa comparativas A-C de acuerdo con las siguientes condiciones del proceso y del procedimiento que se indican en la Tabla 2. Las composiciones comparativas A-C se formaron en películas de monocapa comparativas A-C a través de un proceso de película soplada sobre una línea de película soplada Collin de acuerdo con las condiciones del proceso que se presentan en la Tabla 2. El aparato de fabricación contiene tres extrusores: (1) extrusora 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm; (2) extrusora 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm, y (3) extrusora 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm, cada uno de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de los tres extrusores, dependiendo del material, es de 10-15 kg/h. Cada extrusor tiene un husillo con filete de avancesimpleconvencional. El diámetro de la boquilla es de 60 mm. La velocidad máxima de salida de la línea es de 30 m/min. Las condiciones de extrusión se indican en la Tabla 2.
- 10
- 15 Se prepararon películas monocapa mediante extrusión de la misma composición polimérica a través de tres extrusoras paralelas. Las películas de monocapa comparativas A-C se ensayaron en cuanto a sus propiedades y esas propiedades se enumeran en la Tabla 3.

Películas de tres capas de la invención 1-3

- 20 Las películas de tres capas de la invención 1-3 se fabrican mediante un proceso de coextrusión. El aparato de fabricación contiene tres extrusoras: (1) extrusora 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm; (2) extrusora 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm, y (3) extrusora 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm, cada una de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de los tres extrusores, dependiendo del material, es de 10-15 kg/h. Cada extrusor tiene un husillo con filete de avance simple estándar. El diámetro de la boquilla es de 60 mm. La velocidad máxima de salida de la línea es de 30 m/min. Las condiciones de extrusión se indican en la Tabla 4.
- 25

- La película de tres capas de la invención 1 comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante de la invención 1, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.
- 30

- La película de tres capas de la invención 2 comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante de la invención 2, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.
- 35

- La película de tres capas de la invención 3 comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante 3 de la invención, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.
- 40
- 45

Las películas de tres capas de la invención 1-3 se ensayaron en cuanto a sus propiedades sellantes, y los resultados se describen en las figuras 2.

Películas de tres capas comparativas A-C

- 50 Las películas A-C de tres capas comparativas se fabrican mediante un proceso de coextrusión. El aparato de fabricación contiene tres extrusoras: (1) extrusora 1 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm; (2) extrusora 2 que tiene un diámetro de tambor de 30 mm, y (3) extrusora 3 que tiene un diámetro de tambor de 25 mm, cada una de los cuales puede fabricar una capa de película. La producción total media de las tres extrusoras, dependiendo del material, es de 10-15 kg/h. Cada extrusora tiene un husillo con filete de avance simple estándar. El diámetro de la boquilla es de 60 mm. La velocidad máxima de salida de la línea es de 30 m/min. Las condiciones de extrusión se indican en la Tabla 4.
- 55

5 La película de tres capas comparativa A comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante comparativa A, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.

10 La película de tres capas comparativa B comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante comparativa B, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.

15 La película de tres capas comparativa C comprende: (1) 25 por ciento en peso de una capa de piel, basada en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprende Ultramid C33L01; (2) 50 por ciento en peso de una capa central, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprende 90 por ciento en peso de ATTANE® 4201 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR- 205, basado en el peso total de la capa central; (3) 25 por ciento en peso de la composición sellante comparativa C, como se ha descrito anteriormente, basado en el peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.

20 Las películas de tres capas comparativas A-C se ensayaron en cuanto a sus propiedades sellantes, y los resultados se presentan en la figura 2.

Tabla 1

Propiedad del polímero	Unidades	Composición de la invención 1	Composición de la invención 2	Composición de la invención 3	Composición comparativa A	Composición comparativa B	Composición comparativa C
Densidad	g/cm ³	0,912	0,912	0,904	0,911	0,912	0,904
l ₂	dg/min	1,02	1,04	0,95	1,05	0,86	1,03
l ₁₀	dg/min	7,30	6,78	7,36	5,91	6,89	9,70
l ₂₁	dg/min	27,05	22,19	29,47	16,68	25,74	32,13
Viscosidad (0,1 rad/s)	Pa·s	7213	6632	7645	6212	10218	11386
Viscosidad (100 rad/s)	Pa·s	1687	1880	1582	2271	1676	1570
Tan Delta (0,1 rad/s)		26,8	38,8	25,0	42,5	7,7	5,1
Resistencia en estado fundido	CN	2,75	2,50	3,00	2,50	3,50	3,50
M _n	G/mol	34,130	38,488	31,676	49,405	28,709	42,885
M _w	G/mol	117,819	114,849	121,178	113,372	125,521	89,640
M _z	G/mol	273,751	251,284	287,782	201,450	394,450	161,579
M _w /M _n		3,45	2,98	3,83	2,30	4,37	2,09

ES 2 637 518 T3

Propiedad del polímero	Unidades	Composición de la invención 1	Composición de la invención 2	Composición de la invención 3	Composición comparativa A	Composición comparativa B	Composición comparativa C
M _z /M _w		2,32	2,19	2,37	1,78	3,14	1,8
ZSVR		1,1	1,1	1,0	1,1	1,3	5,0
Vinilos (FT-IR)	/ 1000°C	0,06	0,057	0,028	0,02	0,384	0,184

Tabla 1A

	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo de la invención 3
Presión del reactor (MPa) ((psi))	2,44 (348)	2,44 (348)	2,44 (348)
Temperatura del lecho (° C)	75	80	70
Presión Parcial de C ₂ (MPa) ((psi))	1,33 (190)	1,33 (190)	1,33 (190)
Relación molar C ₆ /C ₂	0,0162	0,0153	0,0189
Relación de flujo C ₆ /C ₂ (kg/kg) ((lb/lb))	0,0431 (0,0950)	0,0400 (0,0880)	0,0594 (0,1310)
ppm H ₂ / Mol% C ₂	6,48	6,51	8,04
Ppm H ₂	338	345	419
Isopentano (% molar)	7,47	7,58	5,00
Tiempo de residencia en el reactor (h)	2,64	2,41	2,34

Tabla 2

Fabricación de películas	Unidades	Película 1 de la invención	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C
REBABA		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Soplador	%	77	70	75	75	75	77
Hueco de la boquilla	mm	2	2	2	2	2	2
Extrusora -A Temperatura de fusión	°C	200	195	254	392	399	195
Extrusora -A Corriente del motor	A	4,3	4,5	4,6	5,2	4,1	4,5

ES 2 637 518 T3

Fabricación de películas	Unidades	Película 1 de la invención	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C
Extrusora -A Presión	MPa (bar)	28,2 (282)	29,1 (291)	29,4 (294)	33,3 (333)	28,0 (280)	22,9 (229)
Extrusora – A Producción	kg/h	3,5	3,4	3,6	3,5	3,4	3,6
Extrusora -A Producción	rpms	80	80	80	80	80	80
Extrusora -B Temperatura de fusión	°C	192	194	194	195	192	194
Extrusora -B Corriente del motor	A	4,8	5,3	4,9	5,3	4,3	4,8
Extrusora -B Presión	MPa (bar)	27,4 (274)	29,3 (293)	27,7 (277)	31,4 (314)	27,2 (272)	21,9 (219)
Extrusora – B Producción	kg/h	3,6	3,7	3,6	3,6	3,4	3,6
Extrusora – B Producción	rpms	80	80	80	80	80	80
Extrusora -C Temperatura de fusión	°C	189	189	192	187	188	192
Extrusora -C Corriente del motor	A	6,3	6,7	6,4	6,8	5,8	5,7
Extrusora -C Presión	MPa (bar)	29,1 (291)	30,9 (309)	28,9 (289)	33,3 (333)	29,2 (292)	23,4 (234)
Extrusora – C Producción	kg/h	3,5	3,3	3,4	3,4	3,4	3,5
Extrusora – C Producción	rpms	40	40	40	40	40	40
Línea de escarchado	Cm (pulgadas)	12,7 (5)	14,0 (5,5)	14,0 (5,5)	12,7 (5)	12,7 (5)	12,7 (5)
Ancho de película	cm	24,00	23,25	23,50	23,75	23,75	24,00
Salida	m/min	15,3	15,5	15,5	15,3	15,3	15,3
Espesor	mm (mil)	25,9 (1,02)	25,9 (1,02)	27,2 (1,07)	26,2 (1,03)	23,1 (0,91)	26,4 (1,04)
Producción total	kg/h	10,6	10,4	10,6	10,5	10,2	10,6

ES 2 637 518 T3

Tabla 3

Propiedades de película	Unidades	Película 1 de la invención	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C
Método de impacto de dardo B	g	444	380	552	380	424	380
Resistencia a la punción	kJ/m^3 (Ft * lbf/in ³)	970 (461)	881 (419)	696 (331)	864 (411)	766 (364)	740 (352)
Modulo secante-CD (1%)	MPa (psi)	138 (19639)	143 (20416)	100 (14210)	106 (15116)	125 (17786)	100 (14289)
Modulo secante-CD (2%)	MPa (psi)	118 (16782)	128 (18293)	87 (12442)	96 (13702)	110 (15647)	90 (12778)
Módulo Secante-MD (1%)	MPa (psi)	161 (23036)	144 (20558)	96 (13728)	113 (16199)	113 (16149)	87 (12364)
Módulo Secante-MD (2%)	MPa (psi)	133 (19005)	132 (18874)	88 (12547)	103 (14639)	100 (14266)	81 (11601)
Desgarro: Elmendorf-CD	$\text{g}/\mu\text{m}$ (g/mil)	12,1 (309)	13,5 (346)	10,4 (267)	10,3 (263)	19,2 (493)	15,4 (394)
Desgarro: Elmendorf-MD	$\text{g}/\mu\text{m}$ (g/mil)	9,13 (234)	10,4 (267)	7,06 (181)	6,98 (179)	11,1 (284)	8,66 (222)

Tabla 4

Fabricación de películas	Unidades	Película 1 de la invención	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C
REBABA		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Soplador	%	67	72	67	67	67	67
Hueco de la boquilla	mm	2	2	2	2	2	2
Extrusora-A Temperatura de fusión	°C	224	224	224	224	224	224
Extrusora-A Corriente del motor	A	1,7	1,7	1,6	1,4	1,7	1,4
Extrusora-A Presión	MPa (bar)	7,9(79)	9,0 (90)	8,5 (85)	8,7 (87)	9,3 (93)	8,4 (84)

ES 2 637 518 T3

Fabricación de películas	Unidades	Película 1 de la invención	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A	Película comparativa B	Película comparativa C
Extrusora – A producción	kg/h	3,2	2,9	3,3	2,9	2,9	3,1
Extrusora – A producción	rpms	59	60	61	58	59	59
Extrusora-B Temperatura de fusión	°C	191	192	191	193	192	190
Extrusora-B Corriente del motor	A	2,8	4,7	4,3	4,9	3,9	4
Extrusora-B Presión	MPa (bar)	10,2 (102)	24,2 (242)	22,9 (229)	25,7 (257)	23,1 (231)	18,6 (186)
Extrusora – B Producción	kg/h	3,0	3,0	3,0	3,0	2,9	3,0
Extrusora – B Producción	rpms	65	67	65	65	66	66
Extrusora-C Temperatura de fusión	°C	191	196	193	194	193	194
Extrusora-C Corriente del motor	A	6,5	6,4	6,4	6,4	6,3	6,6
Extrusora-C Presión	MPa (bar)	31,9 (319)	33,0 (330)	32,4 (324)	32,1 (321)	31,7 (317)	32,6 (326)
Extrusora – C Producción	kg/h	6,2	6	6	6	6	5,9
Extrusora – C Producción	rpms	72	72	72	73	72	72
Línea de escarchado	cm (pulgadas)	15,2 & 24,1 (6 & 9,5)	12,7 & 20,3 (5 & 8)	15,2 & 22,9 (6 & 9)	12,7 & 22,9 (5 & 9)	15,2 & 20,3 (6 & 8)	15,2 & 25,4 (6 & 10)
Ancho de película	Cm	24,00	23,25	24,00	23,75	23,75	23,75
Salida	m/min	5,0	5,0	5,0	4,9	4,9	5,0
Espesor	mm (mil)	88,9 (3,5)	88,9 (3,5)	88,9 (3,5)	88,9 (3,5)	88,9 (3,5)	88,9 (3,5)
Producción total	kg/h	12,4	11,9	12,3	11,9	11,8	12,0

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

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 informan en g/10 min.

Densidad

- 5 Se prepararon muestras para la medición de la densidad de acuerdo con la norma ASTM D4703. Las mediciones se realizaron dentro de una hora de prensado de muestras usando ASTM D792, Método B.

Reología dinámica del cizallamiento

- 10 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. La muestra se sacó entonces de la prensa y se puso en el mostrador para enfriar.

- 15 Se realizaron mediciones de barrido de frecuencia de temperatura constante en un reómetro controlado por deformación 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 colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron después a 2 mm, se recortó la muestra y después se inició el ensayo. El método tiene un retardo adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un rango de frecuencia de 0,1-100 rad/s a cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la deformación fue constante al 10%. La respuesta al esfuerzo se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdidas (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$.
- 20

Resistencia en estado fundido

- 25 Las mediciones de resistencia en estado fundido realizan en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extrude una masa fundida de polímero a través de una matriz capilar con un ángulo de entrada plano (180°) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.

- 30 Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hace funcionar a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente a un conjunto de pinzas de aceleración situadas a 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registra en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se indica como la fuerza de meseta (cN) antes de que la hebra se rompa. Las siguientes condiciones se usan en las mediciones en estado fundido: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Cromatografía de exclusión molecular a alta temperatura

- 35 El sistema de cromatografía de exclusión molecular (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) 150C (otros instrumentos GPC de temperaturas altas adecuados incluyen los Modelos 210 y 220) equipados con un refractómetro diferencial de a bordo (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recopilación de datos se realiza con el software Viscotek TriSEC, Versión 3 y con un Administrador de datos Viscotek DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación en disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).
- 40

- 45 Pueden usarse columnas GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 μ m (micrómetros) de 30 cm de largo o cuatro columnas de 30 cm Polymer Labs de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento de carrusel de muestra se hace funcionar a 140°C y el compartimento de columna se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de 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 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

- 50 El conjunto de columnas GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecho. El peso molecular (PM) de los patrones oscila entre 580 y 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran a Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con
- 55

agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero y en orden de disminución del componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la siguiente Ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$5 \quad M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (marcado) y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben 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 amplio de polietileno. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución de peso molecular (MWD o M_w/M_n) y estadísticas relacionadas (generalmente se refiere a los resultados convencionales de GPC o cc-GPC), se define aquí como el método modificado de Williams y Ward.

Método de medición de la viscosidad a cizallamiento cero en fluencia

Las viscosidades a cizallamiento cero se obtienen mediante de ensayos de fluencia que se realizaron en un reómetro controlado por esfuerzo 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 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 que esté en equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja entonces hasta 50 μm por encima del hueco de ensayo deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja hasta el hueco deseado. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado es de 2 horas.

Se aplica un esfuerzo de cizallamiento bajo constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar 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 la última ventana de tiempo del 10% del gráfico de $\log(J(t))$ vs $\log(t)$, donde J (t) es cumplimiento de la fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se alcanza el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple el criterio dentro de 2 horas. La velocidad de cizallamiento en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana temporal del 10% del gráfico de ϵ frente a t, donde ϵ es deformación. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación del esfuerzo aplicado a la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se realiza una prueba de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores complejos de viscosidad de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es superior al 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia y se descarta el resultado.

El Coeficiente de Viscosidad a Cizallamiento Cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad a cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado respecto a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ($M_w\text{-gpc}$) de acuerdo con la siguiente Ecuación:

$$40 \quad ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w\text{-gpc}}^{3.65}}$$

El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. El valor $M_w\text{-gpc}$ se determina mediante el método GPC convencional. La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su $M_w\text{-gpc}$ se estableció sobre la base de una serie de materiales de referencia lineales de polietileno. Se puede encontrar una descripción de la relación ZSV- M_w en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detección de bajos niveles de ramificación de cadena larga en poliolefinas. Conferencia Técnica Anual-Sociedad de Ingenieros de Plásticos (2008), 66° 887-891.

Insaturación de vinilo

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

RMN ^{13}C

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que contenía 0,025 M de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 10 mm, y purgando después en una caja de N_2 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 utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con un CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura. Los datos se adquirieron a 57-80 horas por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 7,3 s (retardo de 6 segundos + tiempo de adquisición de 1,3 segundos), ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento inverso con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de su inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado (125°C) y se dejaron equilibrar 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 de pico a 32,7 ppm y su relación relativa del pico de LDPE puro.

Condiciones de la prueba de la película

Las siguientes propiedades físicas se miden en las películas producidas:

- Resistencia al desgarro Elmendorf en MD y CD: ASTM D-1922.
- Fuerza de impacto de dardo: ASTM D-1709, Método A.
- Módulo Secante: ASTM D-882.
- Resistencia a la punción: La resistencia a la punción se mide en un modelo Instron 4201 con la versión 3.10 del software Sintech Testworks. El tamaño de la muestra es de 15,2 x 15,2 cm (6 "x 6") y se hacen 4 mediciones para determinar un valor de punción medio. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado por ASTM. Se utiliza una celda de carga de 45 kg (100 lb) con un porta-muestras redondo de 31,9 cm (12,56") cuadrados. La sonda de punción es una bola de acero inoxidable pulido de 1,3 cm (½") de diámetro con una longitud máxima de desplazamiento de 19,1 cm (7,5"). No hay longitud de medida; La sonda está lo más cerca posible de la muestra, pero no la toca. La velocidad de la cruceta utilizado es de 2,5 cm (10")/minuto. El grosor se mide en el centro de la muestra. El grosor de la película, la distancia recorrida de la cruceta y la carga máxima se utilizan para determinar la punción por el software. La sonda de punción se limpia con una toallita "Kim-wipe" después de cada muestra.
- Adherencia en caliente

Las medidas de adherencia en caliente sobre la película se realizan usando máquinas de ensayo comerciales Enepay según ASTM F-1921 (Método B). Antes de la prueba, las muestras se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23°C y 50% de HR por ASTM D-618 (Procedimiento A). La prueba de adherencia en caliente simula el llenado de material en una bolsa o saco antes de que el sello tenga la oportunidad de enfriarse completamente.

Se cortan de la película hojas de dimensiones 21,6 cm (8,5") por 35,6 cm (14"), con la dimensión más larga en la dirección de la máquina. Se cortan tiras de 2,5 cm (1") de ancho y 35,6 cm (14") de largo de la película [las muestras solo necesitan una longitud suficiente para sujetarse]. Se realizan ensayos en estas muestras en un intervalo de temperaturas y los resultados se indican como la carga máxima en función de la temperatura. Saltos de temperatura típicos son de 5°C o 10°C con 6 repeticiones realizadas a cada temperatura. Los parámetros utilizados en la prueba son los siguientes:

Anchura de la muestra: 25,4 mm (1,0")

Presión de sellado: 0,275 N/mm²

Tiempo de mantenimiento del sellado: 0,5 s

Tiempo de retardo: 0,1 s

Velocidad de despegado: 200 mm/s

Máquinas Enepay fabrican sellos de 1,3 cm (0,5"). Los datos se describen como una curva de adherencia en caliente en la que se representa la Fuerza de Adherencia en Caliente promedio (N) en función de la Temperatura, como se muestra por ejemplo, en la Fig. 23. La temperatura de inicio de la adherencia en caliente es la temperatura requerida para lograr una Fuerza Mínima de Adherencia en Caliente predefinida. Esta fuerza está típicamente en el intervalo de 1-2N, pero variará dependiendo de la aplicación específica. La Resistencia de Adherencia en Caliente finales el pico en la curva de adherencia. El Intervalo de Adherencia en Caliente es el intervalo en la temperatura a la cual la resistencia del sellado excede la Fuerza Mínima de Adherencia en Caliente.

50

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado, que comprende:
- menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
 - menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
- 5 donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2.
- 10 2. Una composición sellante que comprende:
- una composición de polietileno lineal de baja densidad adecuada para aplicaciones de sellado que comprende:
 - menos del o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;
 - menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina;
- 15 donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,920 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 1,8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica 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 1,0 a 1,2;
- 20 de menos del 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 (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10.
3. Una capa de película que comprende la composición de polietileno lineal de baja densidad de 1.
4. Una capa de película que comprende la composición sellante de la reivindicación 2.
5. Una estructura multicapa que comprende la capa de película de la reivindicación 3 o 4.

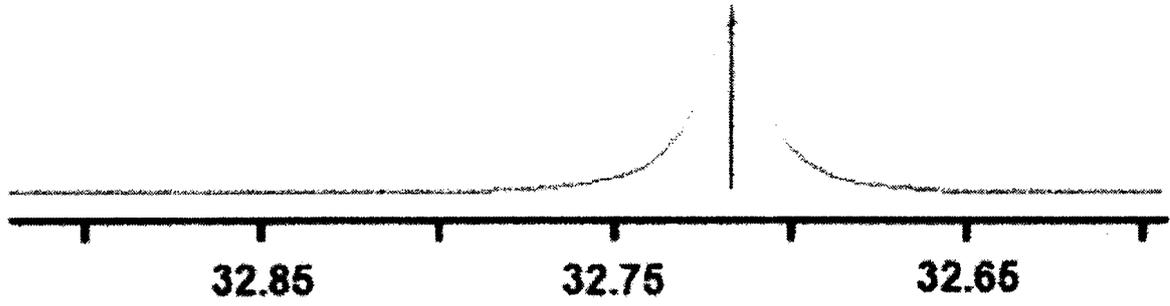


Figura 1

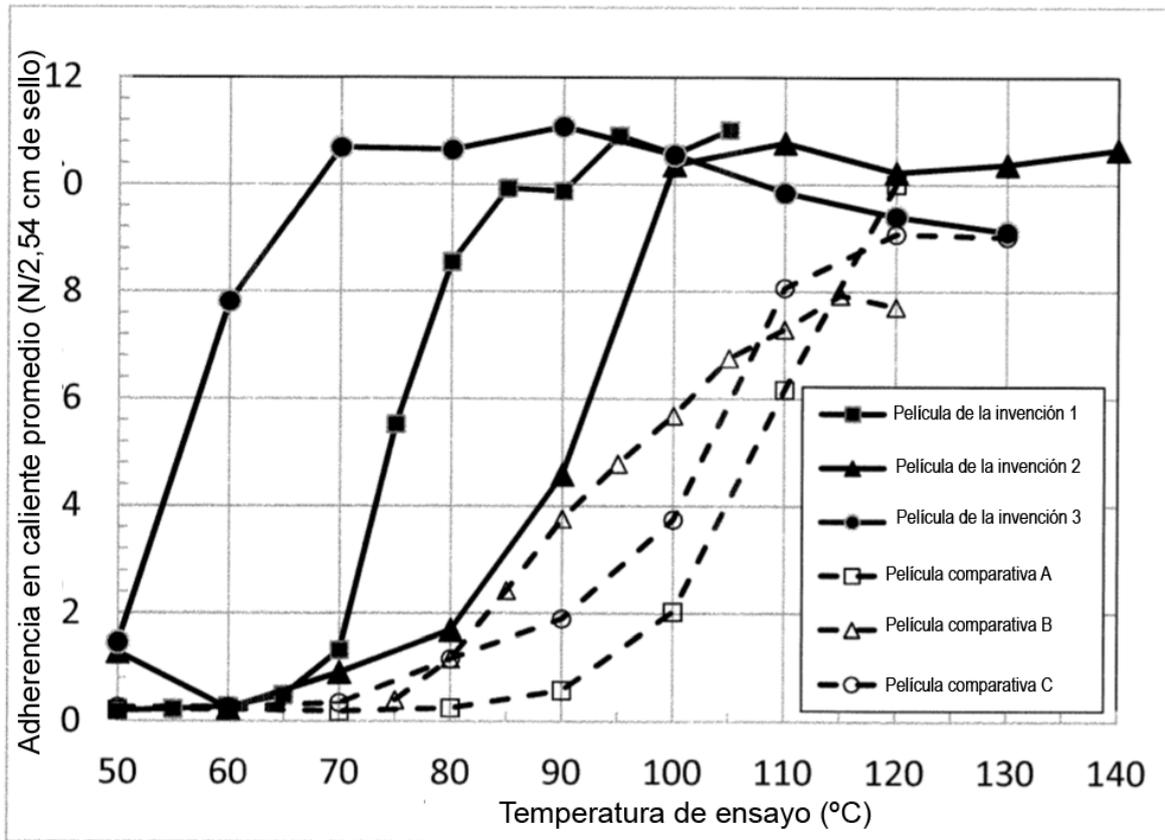


Figura 2