

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 970**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2014** **PCT/US2014/038946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.11.2014** **WO14190041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2014** **E 14732730 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017** **EP 2999743**

54 Título: **Composiciones poliméricas basadas en etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido y control de densidad medio-alto**

30 Prioridad:

22.05.2013 US 201361826286 P

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

18.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEN DOELDER, CORNELIS F. J.;
ZUERCHER, KARL;
BERBEE, OTTO J.;
WANG, JIAN y
KARJALA, TERESA P.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 970 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 poliméricas basadas en etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido y control de densidad medio-alto

Referencia a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. 61/826.286, presentada el 22 de Mayo de 2013.

Antecedentes

10 Las resinas de polietileno de baja densidad (LDPE) para revestimiento por extrusión y laminado por extrusión en papel, cartón, aluminio, etc., están diseñadas con una amplia MWD (distribución de peso molecular) y baja proporción de componentes susceptibles de extracción. En aplicaciones de revestimiento por extrusión, entre otras, son importantes las siguientes propiedades del producto y de la aplicación: rendimiento del revestimiento a velocidades de procesamiento variables, adhesión al sustrato, propiedades de barrera y formación de cierres herméticos. El rendimiento del revestimiento a velocidades de procesamiento variables dependerá principalmente de las propiedades viscoelásticas del polímero, mientras que las propiedades de adherencia, barrera y sellado dependerán, además de las propiedades viscoelásticas, de la densidad, cristalinidad y funcionalidad del polímero.

15 Típicamente, las resinas de LDPE con amplia MWD se fabrican usando reactores de autoclave o una combinación de reactores de autoclave y tubo. Las resinas de MWD amplia se pueden conseguir en reactores en autoclave promoviendo la ramificación de cadena larga, y a través de la distribución de tiempo de residencia inherente, mediante la cual las moléculas experimentarán mecanismos de crecimiento más cortos (de bajo peso molecular) o más largos (de alto peso molecular).

20 La solicitud internacional N°. PCT/US12/064284, presentada el 9 de Noviembre de 2012, describe resinas de LDPE preparadas usando reactores tubulares que son adecuados para revestimiento por extrusión. Sin embargo, estas resinas están diseñadas para el extremo de baja densidad del espacio de aplicación para revestimiento por extrusión (por ejemplo, inferior a 0,920 g/cc). Para el segmento de densidad alta y/o media de las aplicaciones de revestimiento por extrusión, se requieren todavía LDPE basadas en autoclave. Alternativamente, pueden usarse mezclas de LDPE de baja densidad y alta resistencia en estado fundido con LLDPE o HDPE para lograr una densidad total elevada. Existe la necesidad de composiciones que comprendan polímeros basados en etileno de alta presión, tales como polímeros de LDPE, para conseguir un buen equilibrio de adhesión y deslaminado de sustrato-polímero. La presencia de otros tipos de polímeros, tales como polímeros de tipo lineal, podría comprometer este equilibrio, debido a la presencia de antioxidantes, y/o debido a las propiedades mecánicas resultantes que favorecerán el deslaminado no deseado.

35 También existe una necesidad de flexibilidad en la selección de componentes de LDPE para conseguir una mayor densidad y un buen rendimiento de revestimiento, sin tener que seleccionar exclusivamente una resina basada en autoclave, y existe la necesidad de conseguir una densidad global aún mayor, por ejemplo, para propiedades de barrera mejoradas, con buenas propiedades de revestimiento, lo que tampoco resulta típicamente alcanzable usando sólo una resina basada en autoclave (> 0,926 g/cc). Los grados de revestimiento estándar de autoclave (AC) en el intervalo de densidad "0,920-0,924 g/cc" existen desde el punto de vista comercial. Existe una necesidad de nuevas composiciones que se puedan usar para reemplazar a las composiciones convencionales que contienen estas "resinas de AC de baja conversión", que son costosas de producir.

40 La publicación de EE.UU. 2007/0225445 describe mezclas de una AC con un producto LDPE tubular. Ambos tipos de productos tienen una MWD amplia, alta resistencia en estado fundido, y por lo tanto una menor densidad. Los datos con diferentes relaciones de mezcla muestran que la densidad total es baja. Además, el intervalo de índice en estado fundido de los productos tubulares y de autoclave debe cumplir, respectivamente, con intervalos de 4 a 10 g/10 min y de 3 a 9 g/10 min. Estos intervalos de índices en estado fundido, en combinación con intervalos de composición de mezcla de 75/25 a 25/75, no permiten el uso de una resina de alta densidad con una baja elasticidad en estado fundido, mientras que se mantiene en la mezcla final una elevada elasticidad en estado fundido para asegurar un buen rendimiento de revestimiento.

50 La publicación internacional WO 2011/075465 describe la fabricación y aplicación de resinas basadas en autoclave, que tienen densidades elevadas, y se pueden revestir por extrusión; sin embargo, el rendimiento de estrechamiento se puede seguir mejorando. La presente invención da como resultado una capacidad de densidad aún más alta con un rendimiento superior de procesamiento de revestimiento por extrusión, sin comprometer el rendimiento de estrechamiento.

55 La patente EP2123707B1 describe una mezcla de la mayoría de tubulares con 2-30 % en peso de autoclave de MI > 2,5, con ciertas relaciones de viscosidad. El uso de un índice elevado en estado fundido, una resina de mezcla de alta resistencia en estado fundido da como resultado mezclas con un comportamiento de rendimiento de revestimiento por extrusión de baja resistencia en estado fundido y reduce la capacidad de densidad máxima.

Sigue existiendo la necesidad de nuevas composiciones poliméricas basadas en etileno que comprendan un equilibrio óptimo de procesado, densidad, cristalinidad y rendimiento de uso final en revestimientos de extrusión. Esta necesidad y otras se han satisfecho por medio de la siguiente invención.

Sumario de la invención

- 5 La invención proporciona una composición que comprende un primer polímero basado en etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, y un segundo polímero basado en etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, comprendiendo dicha composición las siguientes propiedades:

a) un índice en estado fundido (I2) de 2,0 a 10 dg/min;

- 10 b) una densidad de 0,922 a 0,935 g/cc; y

en la que el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno; y

en la que el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual a 0,924 g/cc; y

en la que el primer polímero basado en etileno tiene un índice de fusión inferior a 2,5 dg/min.

15 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B son esquemas de diagramas de flujo de polimerización. La figura 1A representa un diagrama de flujo general. La figura 1B proporciona más detalle de la descarga del sistema de compresor primario.

La Figura 2 representa la "resistencia en estado fundido (MS) frente a la densidad" para algunas composiciones de la invención y comparativas.

- 20 La Figura 3 representa la "resistencia en estado fundido (MS) frente a la densidad" para algunas composiciones de la invención y comparativas.

La Figura 4 representa la "resistencia en estado fundido (MS) frente a la densidad" para algunas composiciones de la invención y comparativas.

Descripción detallada

- 25 Como se discutió anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende un primer polímero basado en etileno, formado mediante un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, y un segundo polímero basado en etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, comprendiendo dicha composición las siguientes propiedades:

a) un índice en estado fundido (I2) de 2,0 a 10 dg/min;

- 30 b) una densidad de 0,922 a 0,935 g/cc; y

en la que el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno; y

en la que el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual a 0,924 g/cc; y

en la que el primer polímero basado en etileno tiene un índice de fusión inferior a 2,5 dg/min.

- 35 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El primer polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 40 El segundo polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido inferior o igual a 2,4 dg/min, inferior o igual a 2,3 dg/min, inferior o igual a 2,2 dg/Min, inferior o igual a 2,1 dg/min.

- 45 En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido inferior o igual a 2,0 dg/min, inferior o igual a 1,9 dg/min, inferior o igual a 1,8 dg/Min.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene un índice de fusión inferior o igual a 1,7 dg/min, inferior o igual a 1,6 dg/min, inferior o igual a 1,5 dg/min.

En una realización, el primer polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido (190°C) mayor o igual que 15 cN, mayor o igual que 17 cN.

- 5 En una realización, la segunda densidad de polímero es mayor o igual que 0,9245 g/cc, mayor o igual que 0,9250 g/cc, mayor o igual a 0,9260 g/cc (1 cc = 1 cm³).

En una realización, la diferencia en la densidad del segundo polímero y la densidad del primer polímero es mayor o igual que 0,0060 g/cc, además mayor o igual que 0,0065 g/cc, además mayor o igual que 0,0070 g/cc, además mayor o igual que 0,0075 g/cc.

- 10 En una realización, la relación de la densidad del segundo polímero con respecto a la densidad del primer polímero es mayor o igual que 1,005, mayor o igual que 1,006, mayor o igual que 1,007.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido (I2) de 2,0 a 50,0 dg/min, además de 2,5 a 40,0 dg/min, además de 3,0 a 30 dg/min.

En una realización, el primer polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

- 15 En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de 70 a 92 por ciento en peso, además de 80 a 90 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero y el segundo polímero.

- 20 En una realización, la composición tiene un índice en estado fundido (I2) de 2,5 a 10 dg/min, además de 3,0 a 10 dg/min.

En una realización, la composición tiene un índice en estado fundido (I2) de 2,0 a 9,0 dg/min, además de 2,0 a 8,5 dg/min, además de 2,0 a 8,0 dg/min.

En una realización, la composición tiene una densidad de 0,922 a 0,932 g/cc, además de 0,922 a 0,930 g/cc (1 cc = 1 cm³).

- 25 En una realización, la composición tiene una densidad de 0,923 a 0,935 g/cc, además de 0,923 a 0,932 g/cc, además de 0,923 a 0,930 g/cc.

En una realización, la composición tiene una densidad de 0,924 a 0,935 g/cc, además de 0,924 a 0,932 g/cc, además de 0,924 a 0,930 g/cc.

En una realización, la composición tiene un contenido extraíble en hexano menor que 5,5 por ciento en peso.

- 30 En una realización, la composición tiene un contenido extraíble en hexano menor que 4,0 por ciento en peso.

En una realización, la composición tiene un contenido extraíble en hexano menor que 3,3 por ciento en peso.

En una realización, la composición tiene un contenido extraíble en hexano inferior al 2,6 por ciento en peso.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

- 35 En una realización, el artículo se escoge entre revestimientos (incluyendo revestimientos de extrusión para envasado de alimentos y aplicaciones de alambre y cable), películas, espumas (incluidas aplicaciones de corcho y aplicaciones de envasado), laminados, fibras o cintas.

En una realización, el artículo es un revestimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

- 40 Se ha descubierto sorprendentemente que usando componentes de alta resistencia en estado fundido de menor densidad, la densidad global alcanzable en las composiciones de la invención es mayor. Esto está relacionado con el equilibrio de la densidad de los componentes, el índice de fusión y la resistencia en estado fundido. También se ha descubierto que las composiciones de la invención conducen a bajos niveles de fracción susceptible de extracción, y por lo tanto pueden ser adecuadas para las aplicaciones de contacto con alimentos más críticas.

- 45 La invención también proporciona un método para formar una composición de la invención, comprendiendo dicho método mezclar el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

La invención también proporciona un método para formar una composición de la invención, comprendiendo dicho método alimentar por separado el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno en un

sistema de extrusión. En una realización adicional, el sistema de extrusión comprende un extrusor de formación de compuestos y/o un extrusor usado para formar un artículo final (por ejemplo, un extrusor de revestimiento).

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 5 El primer polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

El segundo polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

- 10 Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Polimerizaciones

- 15 Para un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres de alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción (el reactor de autoclave). El segundo tipo es un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular). La presión en cada zona de autoclave y reactor tubular del proceso es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 120 a 360, e incluso más típicamente de 150 a 320 MPa. La temperatura de polimerización en cada zona del reactor tubular del proceso es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 130 a 360, e incluso más típicamente de 140 a 20 330°C.

- La temperatura de polimerización en cada zona del reactor de autoclave del proceso es típicamente de 150 a 300, más típicamente de 165 a 290, e incluso más típicamente de 180 a 280°C. Un experto en la técnica entiende que las temperaturas en el autoclave son considerablemente más bajas y menos diferenciadas que las del reactor tubular, y por lo tanto, se observan típicamente niveles más favorables susceptibles de extracción en los polímeros producidos 25 en sistemas de reactor basados en autoclave.

Los primeros polímeros basados en etileno con MWD amplia se preparan típicamente en condiciones de polimerización que comprenden uno o más de los siguientes elementos de proceso:

- Presión de operación reducida (frente a la presión de operación máxima del sistema del reactor);
- 30 • Temperaturas de polimerización elevadas: una o más zonas de autoclave y/o una o más zonas de reactor tubular se operan a una temperatura de control o temperatura pico máxima que supera respectivamente 240 y 290°C;
- Mínimo de dos zonas de reacción de naturaleza autoclave; o un mínimo de tres zonas de reacción de naturaleza híbrida autoclave/tubular o de naturaleza tubular; y/o
- 35 • Selección del tipo y/o distribución de CTA sobre las zonas de reacción para asegurar un producto de MWD amplia.

El procedimiento de alta presión de la presente invención para producir homopolímeros o interpolímeros de polietileno para composiciones que tienen las propiedades ventajosas según se encuentran de acuerdo con la invención, se lleva a cabo preferiblemente en un reactor tubular que tiene al menos tres zonas de reacción.

Iniciadores

- 40 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se va a usar en el presente procedimiento no es crítico, pero preferiblemente uno de los iniciadores aplicados debe permitir una operación a alta temperatura en el intervalo de 300°C a 350°C. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, peracetatos, peroxi cetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores peroxi orgánicos 45 se usan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2 % en peso basado en el peso de monómeros polimerizables. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano, y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo deseado de temperatura de operación.

- Los peróxidos se inyectan típicamente como soluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente de hidrocarburo. En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en el que el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" superior a 255°C, 50

preferiblemente mayor que 260°C. En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización de 320°C a 350°C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado a una estructura de anillo.

- 5 Ejemplos de tales iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véanse también las Publicaciones Internacionales Nos. WO 02/14379 y WO 01/68723.

Agentes de transferencia de cadena (CTA)

- 10 Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice en estado fundido en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas de polímero en crecimiento, limitando así el último peso molecular del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica en crecimiento y detienen la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Mediante el control de la
- 15 concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero y, por tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio expresado en número, M_n . El índice de flujo en estado fundido (MFI o I_2) de un polímero, que está relacionado con M_n , se controla de la misma manera.

- 20 Los agentes de transferencia de cadena utilizados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefinicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehído alifático saturado tales como metanol, etanol, propanol o butanol. El agente de transferencia de cadena puede ser también un agente de transferencia de cadena monomérica. Por ejemplo, véase los documentos de patente WO 2012/057975, WO2013/095969 y WO2014/003837.

- 25 Se pueden usar concentraciones diferenciadas de CTA en las zonas de reacción para conseguir y controlar la distribución de peso molecular deseada. Los medios para diferenciar la concentración de CTA en las zonas de reacción incluyen, entre otros, los métodos descritos en los documentos WO2013/059042, WO2011/075465 y WO2012/044504.

- 30 Otra forma de influir en el índice de fusión incluye la acumulación y control, en las corrientes de reciclaje de etileno, de impurezas de etileno entrantes, como metano y etano, productos de disociación de peróxido, como terc-butanol, acetona, etc. para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxido y/o componentes de disolvente de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadena.

Aditivos

- 35 Una composición de la invención puede comprender además uno o más aditivos. Aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores; materiales de relleno, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en forma de polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o malla de acero y cuerdas de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas, y así sucesivamente; adherentes; y expansores de aceite, incluyendo aceites parafínicos o nafténicos. Una composición de la invención puede comprender otros tipos de polímeros.

Definiciones

- 40 A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de ensayo son actuales a partir de la fecha de presentación de la presente divulgación.

- 45 El término "composición", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 50 El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", tal como se utilizan, significan una mezcla física estrecha (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada por fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de electrones de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, mezcla en estado fundido de resina o formación de compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor, o formación de un polímero en presencia de otro polímero).

- 55 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se

refiere a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura polimérica) y el término "interpolímero" como se define *infra*. Pueden incorporarse cantidades de trazas de impurezas dentro y/o en el polímero.

5 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

10 La expresión "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

15 La expresión "copolímero basado en etileno" o "copolímero de etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del copolímero y sólo un comonómero (por lo tanto, sólo dos tipos de monómeros).

Las expresiones "productos basados en autoclave" o "polímeros basados en autoclave", como se usan en la presente memoria, se refieren a polímeros preparados en un sistema reactor que comprende al menos un reactor autoclave.

20 La frase "proceso de polimerización por radicales libres de alta presión", como se usa en la presente memoria, se refiere a una polimerización iniciada por radicales libres llevada a cabo a una presión elevada de al menos 1000 bar (100 MPa).

25 Los términos "comprender", "incluir", "tener", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que se divulgue o no de forma específica. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro modo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delimitado o enumerado.

Métodos de ensayo

35 Densidad: Las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las muestras de polímero se comprimen a 190°C y 30,000 psi (207 MPa) durante tres minutos, ya continuación a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan en una hora de prensado de muestras utilizando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión: Índice de fusión, o I_2 , (gramos/10 minutos o dg/min) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg.

Resistencia en estado fundido

40 Las mediciones de resistencia en estado fundido (MS) se realizaron en un Göttfert Rheotens 71,97 (Göttfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Göttfert Rheotester 2000. Se extruyó una estado fundido polimérica (aproximadamente 20-30 gramos, pellas) a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.

45 Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue de 190°C. La muestra se extrajo uniaxialmente a un conjunto de rodillos de contacto de aceleración situados a 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/segundo². La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se presentó como la fuerza de meseta (cN) antes de romperse la hebra. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia 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.

Fracción susceptible de extracción en hexano

Las pellas de polímero (procedentes de la polimerización, proceso de formación de pellas sin modificación adicional) se prensaron en una prensa Carver, con un espesor de 3,0 a 4,0 milésimas de pulgada (de 76,2 a 101,6

micrómetros) (aproximadamente 2,2 gramos de pastillas prensadas para dar lugar a una película). Las pellas se prensaron a 190 °C, durante tres minutos, a 3.000 lb_f (13.350 N) y a continuación a 190 °C, durante tres minutos, a 40.000 lb_f (178.000 N). Se usaron guantes que no dejaban residuo (guantes de inspección PIP * CleanTeam * Cotton Lisle, número de pieza: 97-501), para no contaminar las películas con aceites residuales procedentes de las manos del operador. Las películas se cortaron en cuadrados de "1 pulgada x 1 pulgada" (2,54 cm x 2,54 cm) y se pesaron. Se utilizaron suficientes muestras de película, de manera que se utilizaron "2,5 g" de muestras de película para cada extracción. Las películas se extrajeron luego durante dos horas, en un recipiente de hexano que contenía aproximadamente 1000 ml de hexano, a "49,5 ± 0,5 °C" en un baño de agua caliente. El hexano usado era una mezcla isomérica de hexanos (por ejemplo, Hexanos (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de CG, 99,9 % min por CG). Después de dos horas, se retiraron las películas, se enjuagaron en hexano limpio, se secaron inicialmente con nitrógeno y después se secaron en un horno de vacío (80 ± 5°C) a vacío completo (Horno de vacío ISOTEMP, modelo 281A a aproximadamente 30 pulgadas (2,54 cm de Hg) durante dos horas. Las películas se colocaron después en un desecador y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Después se volvieron a pesar las películas y se calculó la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción en hexano. [(cantidad de pérdida de masa/peso inicial de la película) x 100] = el porcentaje en peso de fracción susceptible de extracción en hexano..

Experimental

A. Primeros polímeros basados en etileno

E1

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción se utilizó agua presurizada para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular este agua a través de la camisa del reactor. La presión de entrada era de 2100 bares, y la caída de presión sobre todo el sistema de reactor tubular fue de aproximadamente 300 bares. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistió en la corriente de salida procedente de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno se suministró de acuerdo con una especificación, lo que permitió una cantidad de trazas (máximo de 5 moles ppm) de acetileno en el etileno. Por lo tanto, la cantidad potencial máxima de acetileno incorporado en el polímero fue menor que 20 ppm en moles, basado en los moles totales de unidades monómeras en el polímero basado en etileno (véase el nivel de conversión en la Tabla 3). El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de un sistema de reciclaje de alta presión y baja presión y se comprimieron y distribuyeron a través de un servomotor, un sistema compresor primario y un sistema de hiper compresor (secundario), de acuerdo con el esquema de flujo mostrado en la Figura 1B. Como se ve en la Figura 1B, ambas corrientes de descarga (2 y 3) del compresor primario fueron enviadas a la corriente 5 de alimentación frontal del reactor. Los peróxidos orgánicos se alimentaron en cada zona de reacción (véase la Tabla 1). Se utilizó propionaldehído (PA) como agente de transferencia de cadena, y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción, originado a partir de los flujos (13 y 15) de reciclaje de baja presión y alta presión, así como de la corriente 7 y/o 8 de formación de CTA recién inyectada. El polímero se preparó a un índice en estado fundido de 1,5 g/10 min.

Después de alcanzar la primera temperatura máxima (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con ayuda del agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación nueva, fría, rica en etileno (20), y la reacción se reinició al alimentar un peróxido orgánico. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y se sometió a formación de pellas (aproximadamente 30 pellas por gramo), utilizando un sistema de extrusión de "husillo individual" a una temperatura de fusión de aproximadamente 230-250 °C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) con respecto a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno a infinito (∞). Los valores de R se calculan de acuerdo con la publicación internacional WO 2013/059042 (Solicitud de Patente Internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de Octubre de 2012). R_n (n = número de la zona de reacción, n > 1) es la proporción de "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" con respecto a "fracción en masa de etileno nuevo alimentado a la n-ésima zona de reacción (RZn)" o R_n = RZ1/RZn. La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s, respectivamente, para la primera, segunda y tercera zonas de reacción. En esta polimerización, la relación en peso de las corrientes 7 y 6 de formación de CTA fue de 0,09. Información adicional se puede encontrar en las Tablas 2 y 3.

E2

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se discutió anteriormente para E1 (véase la Figura 1B). La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) con respecto a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,76:0,24. El polímero se preparó a un índice en estado fundido de 0,58 g/10 min. Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno a infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes 7 y 6 de formación de CTA fue 2. Información adicional se puede encontrar en las Tablas 2 y 3. El CTA fue propionaldehído (PA).

E3

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se discutió anteriormente para E1 (véase la Figura 1B). La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno (9:20:21) con respecto a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,76:0,24. El polímero se preparó a un índice en estado fundido de 0,37 g/10 min. Los valores R2 y R3 se acercaron cada uno a infinito (∞). En este ejemplo de la invención, la relación en peso de las corrientes 7 y 6 de preparación de CTA de 1,35. Información adicional se puede encontrar en las Tablas 2 y 3. El CTA fue propionaldehído (PA).

En resumen, para conseguir resinas tubulares con alta resistencia en estado fundido, adecuadas como un componente de mezcla en composiciones de revestimiento por extrusión, típicamente junto con un componente menor o bajo de resistencia en estado fundido, las condiciones de polimerización deben seleccionarse y equilibrarse; por ejemplo, como se muestra anteriormente. Los parámetros importantes del proceso incluyen las temperaturas máximas de polimerización, la presión del reactor de entrada, el nivel de conversión, y el tipo, nivel y distribución del agente de transferencia de cadena.

Tabla 1: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura
peroxi-2-etil hexanoato de terc-butilo	TBPO
peróxido de di-terc-butilo	DTBP
3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-peroxonano	TETMP

Tabla 2 Condiciones de Presión y Temperatura (Ejemplos de la Invención)

LDPE	Presión de entrada/bar	Temp. comienzo/°C	Temperatura de reinicio. 2ª zona/ °C	Temperatura de reinicio 3ª zona/ °C	Temp. 1 ^{er} pico/ °C	Temp. 2º pico./°C	Temp. 3 ^{er} pico/°C
E1	2100	140	163	248	336	330	309
E2	2100	140	169	243	330	325	299
E3	2100	140	173	243	327	323	299

Tabla 3: Primeros polímeros basados en etileno

LDPE	Peróxidos	CTA	I2 dg/min	Valor R2 y R3	Conversión de etileno %
E1	TBPO/DTBP/TETMP	PA	1,5	∞	32,3
E2	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,58	∞	29,3
E3	TBPO/DTBP/TETMP	PA	0,37	∞	27,6

Otros primeros polímeros basados en etileno se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Primeros polímeros basados en etileno

Material		I2 (dg/min)	MS (cN)	Densidad (g/cc)	Extracto o Fracción Susceptible de Extracción en Hexano (% en peso)
LDPE	LDPE	2,3	14,8	0,9180	1,5

Material		I2 (dg/min)	MS (cN)	Densidad (g/cc)	Extracto o Fracción Susceptible de Extracción en Hexano (% en peso)
770G*					
LDPE 662I*	LDPE	0,38	30,0	0,9182	1,8
E1	LDPE	1,5	19,2	0,9172	3,9
E2	LDPE	0,58	26,8	0,9180	2,6
E3	LDPE	0,37	29,9	0,9180	2,5
* Polímeros disponibles de The Dow Chemical Company.					

B. Segundos polímeros basados en etileno

La Tabla 5 muestra las propiedades de los polímeros basados en etileno seleccionados, incluyendo los segundos polímeros basados en etileno y otros polímeros.

5

Tabla 5: Segundos polímeros basados en etileno y otros polímeros

Material		I2 (dg/min)	MS (cN)	Densidad (g/cc)	Extracto o Fracción Susceptible de Extracción en Hexano (% en peso)
LDPE 751A*	LDPE	6,4	2,5	0,9255	2,3
LDPE 421E*	LDPE	3,1	5,5	0,930***	1,2
LDPE 748I*	LDPE	7,3	2,1	0,9198	2,2
LDPE 5004I*	LDPE	4,1	8,2	0,9234	1,4
LDPE 4005*	LDPE	4,3	9,2	0,9197	1,8
XZ89139.00**	LDPE	4,0	5,3	0,9285	0,92
LDPE 722*	LDPE	8,0	8,2	0,9183	1,9
* Polímeros disponibles de The Dow Chemical Company.					
** LDPE XZ89139.00 (resina basada en autoclave) disponible de Dow Chemical Company. Para una descripción de esta resina véase 13ª TAPPI European PLACE Conference-30 de mayo a 1 de junio de 2011 en Bregenz, Austria "PE Extrusion Coating Resin Design Tools", de C. Zuercher et al.; páginas. 1-22). *** Densidad objetivo.					

C. Preparación Representativa de Composiciones Inventivas

Las formulaciones de mezcla se enumeran en las Tablas 6-9. Los componentes de la mezcla se sometieron a formación de compuestos usando un extrusor de husillo gemelar de "18 mm" (micro-18). El extrusor de husillo gemelar era una máquina Leistritz controlada por el software HAAKE. El extrusor tenía cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y unas boquillas para hebras de "3 mm". La zona de alimentación se enfrió mediante el flujo de agua, mientras que las zonas restantes 1-5 y la boquilla se calentaron eléctricamente y se enfriaron por aire hasta 120, 135, 150, 190 y 190°C, respectivamente. Los componentes poliméricos sometidos a formación de pellas se combinaron en una bolsa de plástico, y se mezclaron a mano. Después de precalentar el extrusor, se calibraron los transductores de presión de la célula de carga y de la boquilla. La unidad de accionamiento para el extrusor se

10

15

hizo funcionar a 200 rpm, lo que dio lugar, mediante transferencia de engranajes, a una velocidad de husillo de 250 rpm. La mezcla seca se alimentó entonces (6-8 lbs/h (2,62-3,63 kg/h)) al extrusor a través de un alimentador K-Tron de barrena gemelar (modelo # K2VT20) usando barrenas para pellas. La tolva del alimentador se relleno con nitrógeno, y el cono de alimentación al extrusor se cubrió con papel metalizado, para minimizar la intrusión de aire, con objeto de minimizar la posible degradación del polímero frente a oxígeno. La hebra resultante se inactivó con agua, se secó con una cuchilla de aire y se sometió a formación de pellas con un cortador CONAIR.

Se preparó un primer conjunto de composiciones de mezcla utilizando LDPE 751A con LDPE 770G o E1 en diversas proporciones de mezcla. Se descubrió que estas composiciones alcanzaron niveles deseados de densidad media en índices en estado fundido favorables para el revestimiento por extrusión, al tiempo que se obtuvo una resistencia en estado fundido comparable a las calidades de revestimiento de LDPE en autoclave con densidades similares. Las propiedades de las composiciones de la invención se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades de las composiciones (cada porcentaje en % en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	MS (cN)
1 (Inv.)	80 % de LDPE 751A + 20 % de 770G	5,2	0,9232	6,6
2 (Inv.)	80 % de LDPE 751A + 20 % de E1	5,2	0,9233	7,0
3 (Inv.)	70 % de LDPE 751A + 30 % de E1	4,0	0,9218	8,2
4 (Inv.)	60 % de LDPE 751A + 40 % de E1	3,7	0,9218	9,0
a (Comp.)	LDPE 5004I	4,1	0,9234	8,2

Se preparó un segundo conjunto de composiciones de mezcla utilizando LDPE 421E con LDPE 662I en diversas relaciones de mezcla. Se descubrió que estas composiciones alcanzaban niveles de densidad aún más altos a índices en estado fundido favorables para el revestimiento por extrusión, al tiempo que se alcanzaba una alta resistencia en estado fundido. Las propiedades de la composición de la invención se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Propiedades de las composiciones (cada porcentaje en % en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	MS (cN)
5 (Inv.)	90 % de LDPE 421E + 10 % de LDPE 662I	2,5	0,9286	8,1
6 (Inv.)	80 % de LDPE 421E + 20 % de LDPE 662I	2,1	0,9279	10,0
a (Comp.)	LDPE 5004I	4,1	0,9234	8,2

Se preparó un tercer conjunto de composiciones de mezcla utilizando LDPE 751A con LDPE 662I, E2 o E3 a una relación de mezcla fija. Se descubrió que estas composiciones alcanzaron los niveles deseados de densidad media a los índices en estado fundido y las resistencias en estado fundido favorables para el revestimiento por extrusión. Las propiedades de las composiciones de la invención se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Propiedades de las composiciones (cada porcentaje en % en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	MS (cN)	Extracto o Extracto de Hexano (% en peso) *
7 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de LDPE 662I	3,1	0,9239	9,1	1,9
8 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de E2	3,2	0,9245	8,8	2,5

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	MS (cN)	Extracto o Extracto de Hexano (% en peso) *
9 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de E3	2,8	0,9236	10,0	2,4
a (Comp.)	LDPE 5004I	4,1	0,9234	8,2	1,4
* Calculado a partir de % Extr = $w_1 * \% \text{ Extr}_1 + (1-w_1) * \% \text{ Extr}_2$. Aquí, w_1 se refiere al primer polímero basado en etileno.					

Se preparó un cuarto conjunto de composiciones de mezcla utilizando LDPE 748I con LDPE 662I en diversas relaciones de mezcla. Estas composiciones no alcanzaron los niveles deseados de densidad a los índices en estado fundido y las resistencias en estado fundido favorables para el revestimiento por extrusión. Las propiedades de las composiciones comparativas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Propiedades de las composiciones (cada porcentaje en % en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	MS (cN)
B (Comp.)	90 % de LDPE 748I + 10 % de LDPE 662I	5,4	0,9207	4,8
C (Comp.)	80 % de LDPE 748I + 20 % de LDPE 662I	4,3	0,9199	6,7
a (Comp.)	LDPE 5004I	4,1	0,9234	8,2

La Figura 2 muestra los datos de densidad y resistencia en estado fundido de las composiciones de las Tablas 5-8. Se encontró que las siguientes reglas de mezcla para I2, densidad y MS proporcionan un buen ajuste a los datos de mezcla para todas estas composiciones de la invención y composiciones comparativas:

$$\log(I_2) = w_1 * \log(I_{21}) + (1-w_1) * \log(I_{22})$$

$$1/\text{densidad} = w_1 / \text{densidad}_1 + (1-w_1) / \text{densidad}_2$$

$$MS = w_1 * MS_1 + (1-w_1) * MS_2$$

En estas ecuaciones el sufijo 1 y 2 se refieren al componente 1 y 2, respectivamente. La propiedad w_1 es la fracción en peso del componente 1 en la mezcla. Para este estudio, el componente 1 se refiere al primer polímero basado en etileno. Estas reglas de mezcla se utilizan para calcular el efecto de la relación de mezcla y de las propiedades de los componentes sobre las propiedades de la composición. La Tabla 10 enumera una selección de componentes usados para tales cálculos. Los componentes se seleccionan basándose en materiales comerciales y resinas teóricas de LDPE. La Tabla 11 proporciona cálculos seleccionados de ciertas combinaciones de componentes, a fracciones de peso calculadas, para conseguir ciertos valores objetivo de resistencia en estado fundido. Las Figuras 3 y 4 muestran la resistencia en estado fundido calculada y la densidad para combinaciones de componentes seleccionadas para todo el espectro de relación de mezcla, de $w_1 = 0$ a $w_1 = 1$.

En cada una de las figuras 3 y 4, el punto de datos de densidad más alta (más a la derecha) en cada línea (perfil) representa el del segundo polímero basado en etileno (una mezcla que no contiene ningún primer polímero basado en etileno). Cada punto de datos consecutivos en cada línea, desde el punto de datos de densidad más alta, representa una mezcla que contiene un aumento del 10 por ciento en peso de la cantidad del primer polímero basado en etileno, basado en el peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno. Este "aumento de 10 por ciento en peso" es relativo al punto de datos anterior a la derecha del punto de datos en cuestión. Por lo tanto, a medida que uno se mueve de derecha a izquierda a través de los puntos de datos en cada línea, la cantidad de primer polímero basado en etileno en la mezcla aumenta de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 por ciento en peso, basado en el peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

Se ha descubierto sorprendentemente que pueden conseguirse densidades más altas en las composiciones de la invención que contienen componentes de alta resistencia en estado fundido de menor densidad. Esto está relacionado con el equilibrio de la densidad de los componentes, el índice en estado fundido y la resistencia en estado fundido. Además, se ha descubierto, como se muestra en las tablas y figuras de la presente memoria, que para un ajuste menor a la fracción en peso (relación de mezcla) de cada componente, se puede conseguir una variación significativa en el índice en estado fundido y la resistencia en estado fundido, con una variación mínima en la densidad de la composición, usando un primer componente de baja densidad y alta resistencia en estado fundido. Por el contrario, cuando se usa un componente convencional de alta resistencia en estado fundido como el primer polímero basado en etileno, que es de mayor índice en estado fundido y menor resistencia en estado fundido que el primer polímero basado en etileno de una composición de la invención, se requiere una relación de mezcla más elevada para lograr un rendimiento de revestimiento adecuado. El ajuste del rendimiento del revestimiento (extracción y estrechamiento) requiere un gran cambio en la relación de mezcla, dando como resultado una variación más grande en la densidad final de la mezcla.

Además, las tablas y figuras muestran que la densidad final alcanzable es más alta en las composiciones de la invención, porque se necesita una relación de mezcla mucho menor para conseguir un buen rendimiento de revestimiento. Se puede conseguir una mayor densidad y diferenciación del índice en estado fundido de la composición variando el componente de mezcla principal (segundo polímero basado en etileno). Véase la Figura 4, que demuestra la flexibilidad de este enfoque de la invención. Además, se ha descubierto que usando un índice en estado fundido bajo, el componente de alta resistencia en estado fundido permite seleccionar un segundo componente con un índice en estado fundido muy elevado. Algunos ejemplos representativos de cálculo se muestran en la Tabla 12.

Tabla 10: Componentes seleccionados para cálculos de mezcla

Polímero basado en etileno	LDPE	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)
A	662I	0,38	0,9182	30
B	E1	1,5	0,9172	19,2
C	4005	4,3	0,9197	9,2
D	5004I	4,1	0,9234	8,2
E	722	8,0	0,9183	8,2
F*	7MI, 0,930d	7,0	0,9300	1,0
G*	7MI, 0,920d	7,0	0,9200	2,0
Determinaciones teóricas de I2, densidad y resistencia en estado fundido.				

Tabla 11: Cálculos de mezcla representativos

Componente 1 Primer polímero basado en etileno	Componente 2 Segundo polímero basado en etileno	Fracción de peso comp2	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	Composición
A	F	0,930	5,7	0,9292	3,0	de la invención
B	F	0,890	5,9	0,9286	3,0	de la invención

Componente 1 Primer polímero basado en etileno	Componente 2 Segundo polímero basado en etileno	Fracción de peso comp2	I2 (dg/min)	Densidad (g/cc)	Resistencia en estado fundido (cN)	Composición
C	F	0,760	6,2	0,9275	3,0	comparativo
D	F	0,720	6,0	0,9281	3,0	comparativo
E	F	0,720	7,3	0,9267	3,0	comparativo
A	G	0,965	6,3	0,9199	3,0	comparativo
A	F	0,895	5,2	0,9287	4,0	de la invención
B	F	0,835	5,4	0,9279	4,0	de la invención
C	F	0,640	5,9	0,9263	4,0	comparativo
D	F	0,590	5,6	0,9273	4,0	comparativo
E	F	0,590	7,4	0,9252	4,0	comparativo
A	G	0,930	5,7	0,9199	4,0	comparativo
A	F	0,863	4,7	0,9284	5,0	de la invención
B	F	0,780	5,0	0,9272	5,0	de la invención
C	F	0,510	5,5	0,9249	5,0	comparativo
D	F	0,450	5,2	0,9264	5,0	comparativo
E	F	0,450	7,5	0,9235	5,0	comparativo
A	G	0,893	5,1	0,9198	5,0	comparativo

Tabla 12: Ejemplos de la invención seleccionados de alta separación de índice en estado fundido entre componentes

Fracción de peso Componente 2	I2 (dg/min) Componente 1	Densidad (g/cc) Componente 1	MS (cN) Componente 1	I2 (dg/min) Componente 2	Densidad (g/cc) Componente 2	MS (cN) Componente 2	Mezcla de I2 (dg/min)	Densidad (g/cc) Mezcla	Mezcla MS (cN)
0,65	1,5	0,9172	19,2	20	0,9300	0,1	8,1	0,9255	6,8
0,65	0,58	0,9180	26,8	33	0,9300	0,1	8,0	0,9258	9,4
0,65	0,37	0,9180	29,9	42	0,9300	0,1	8,0	0,9258	10,5

D. Revestimientos de Extrusión

Los revestimientos de extrusión monocapa se llevaron a cabo en una línea de revestimiento/laminado de extrusión Black-Clawson para el tercer conjunto de composiciones de mezcla (véase la Tabla 8). Se utilizó un extrusor con 150 caballos y un husillo de 3,5 pulgadas (8,89 cm) de diámetro, a velocidades de husillo de aproximadamente 90 rpm, dando como resultado un rendimiento de polímero de 114 kg/h (250 l/h). La temperatura en cada zona del extrusor fue de 177, 232, 288 y 316°C (350, 450, 550 y 600 °F), respectivamente, dando lugar a una temperatura de fusión objetivo de 320°C. El anchura nominal de la boquilla de 76 cm (30 pulgadas) se cubrió con una anchura de boquilla abierta de 61 cm (24 pulgadas). La anchura del papel Kraft fue de 61 cm (24 pulgadas). Se usó un espacio de aire de "15 cm", con velocidades de línea de 134 m/min (440 pies por minuto) y 268 m/min (880 pies por minuto), dando como resultado revestimientos de 25 micras (1 milésima de pulgada) y 13 micras (0,5 milésimas de pulgada) respectivamente. Se determinaron el estrechamiento y estirado como se indica a continuación: El estirado se define como la velocidad máxima de la línea alcanzable antes de que se produzcan roturas o defectos/inconsistencias de borde en la banda cuando se acelera la velocidad de la línea a un rendimiento constante de polímero. El estrechamiento es la diferencia entre el ancho final de la banda y el ancho de la boquilla a una velocidad de línea fija. Un estrechamiento bajo y un elevado estirado resultan ambos muy deseables. Un estrechamiento bajo indica una mejor estabilidad dimensional de la banda, lo que, a su vez, proporciona un mejor control del revestimiento sobre el sustrato. Una mayor estirado indica una mayor capacidad de velocidad de línea, lo que, a su vez, proporciona una mayor productividad.

La velocidad máxima utilizada fue de 457 m/min (1500 pies por minuto). Las mezclas de los diversos componentes se produjeron pesando las pellas, y después homogeneizando las mezclas, hasta que se obtuvo una mezcla homogénea (aproximadamente 30 minutos para cada muestra). En la Tabla 13 se muestran los resultados de los resultados de estrechamiento y estirado.

Se ha descubierto que estas mezclas conducen a un rendimiento de revestimiento satisfactorio, comparable al índice de referencia LDPE 5004I. Un experto en la técnica puede optimizar adicionalmente el equilibrio de estrechamiento/estirado ajustando la relación de mezcla y/o seleccionando el primer y el segundo polímeros basados en etileno.

TABLA 13: Propiedades de revestimiento por extrusión de composiciones de mezcla

	Composición de la mezcla	Estrechamiento en 320 °C; 25 micras; 134 m/min (cm)	Estrechamiento en 320 °C; 13 micras; 268 m/min (cm)	Estirado a 320 °C (m/min)*
7 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de 662I	4,8	No medido	259
8 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de E2	7,3	6,4	>457
9 (Inv.)	75 % de LDPE 751A + 25 % de E3	6,4	5,4	405
^a (Comp.)	LDPE 5004I	5,7	4,8	>457
* Comenzando con un espesor de revestimiento de 13 micras a una velocidad de línea de 268 m/min.				

REIVINDICACIONES

1.- Una composición que comprende un primer polímero basado en etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, y un segundo polímero basado en etileno, formado por un proceso de polimerización de radicales libres de alta presión, comprendiendo dicha composición las siguientes propiedades:

5 A) un índice en estado fundido (I2) de 2,0 a 10 dg/min;

 B) una densidad de 0,922 a 0,935 g/cc; y

en el que el segundo polímero basado en etileno está presente en una cantidad de 60 a 95 por ciento en peso, basado en la suma del peso del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno; y

en el que el segundo polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,924 g/cc; y

10 en el que el primer polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido menor que 2,5 dg/min.

2.- La composición de la reivindicación 1, en la que el primer polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido igual o menor que 2,0 dg/min.

3.- La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el primer polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido menor o igual que 1,6 dg/min.

15 4.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer polímero basado en etileno tiene una resistencia en estado fundido mayor o igual a 15 cN.

5.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido de 2,0 a 50 dg/min.

20 6.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el segundo polímero basado en etileno tiene un índice en estado fundido de 3,0 a 30 dg/min.

7.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un contenido extraíble en hexano menor que 5,5 % en peso.

8.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un contenido susceptible de extracción en hexano menor de 2,6 % en peso.

25 9.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno tienen cada uno independientemente un contenido susceptible de extracción en hexano inferior o igual a 2,6 % en peso.

30 10.- La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que cada componente polimérico de la composición tiene independientemente un contenido susceptible de extracción en hexano menor o igual que 2,6 % en peso.

11.- Un artículo que comprende la composición según se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12.- El artículo de la reivindicación 11, en el que el artículo es un revestimiento, una película, una espuma, un laminado, una fibra o una cinta.

35 13.- Un método para formar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método mezclar el primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno.

14.- Un método para formar la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, comprendiendo dicho método la alimentación por separado del primer polímero basado en etileno y el segundo polímero basado en etileno en un sistema de extrusión.

FIGURA 1A

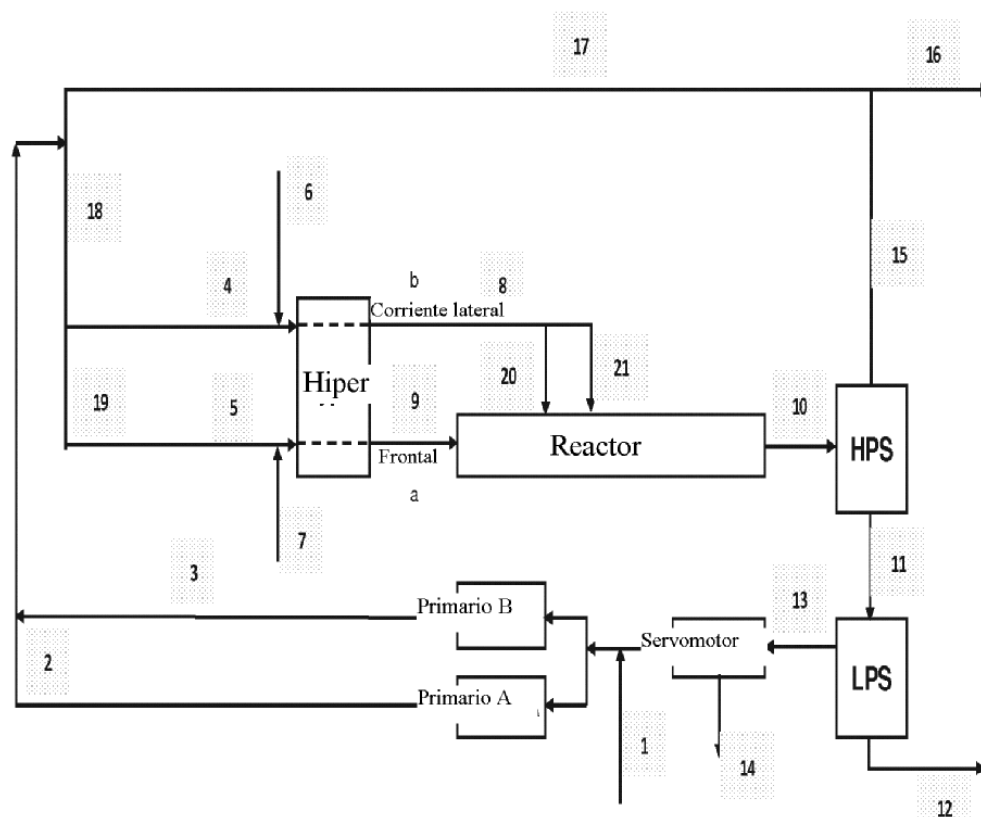


FIGURA 1B

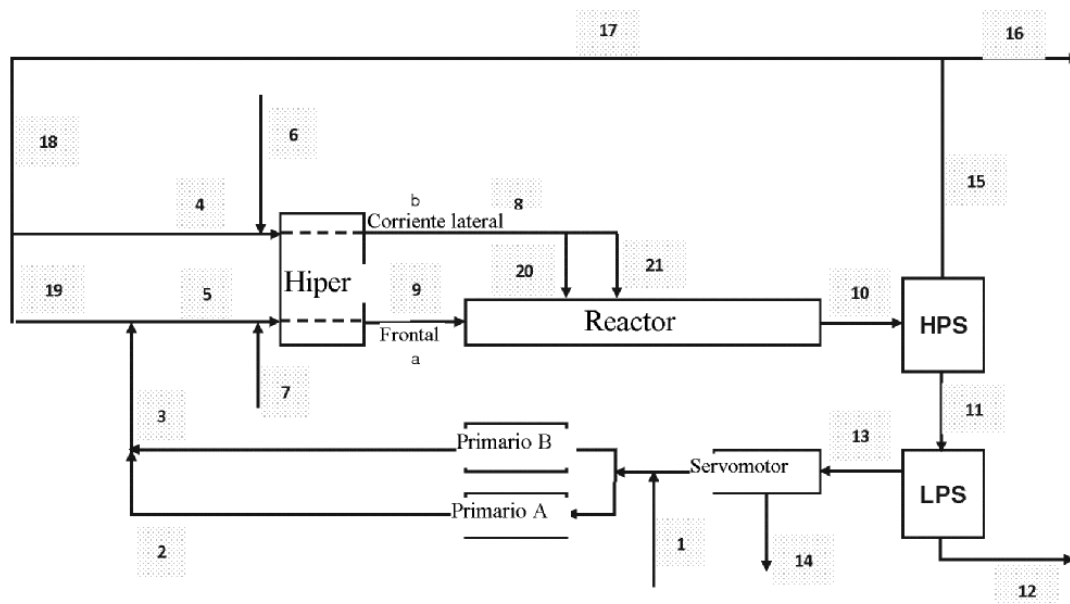


FIGURA 2

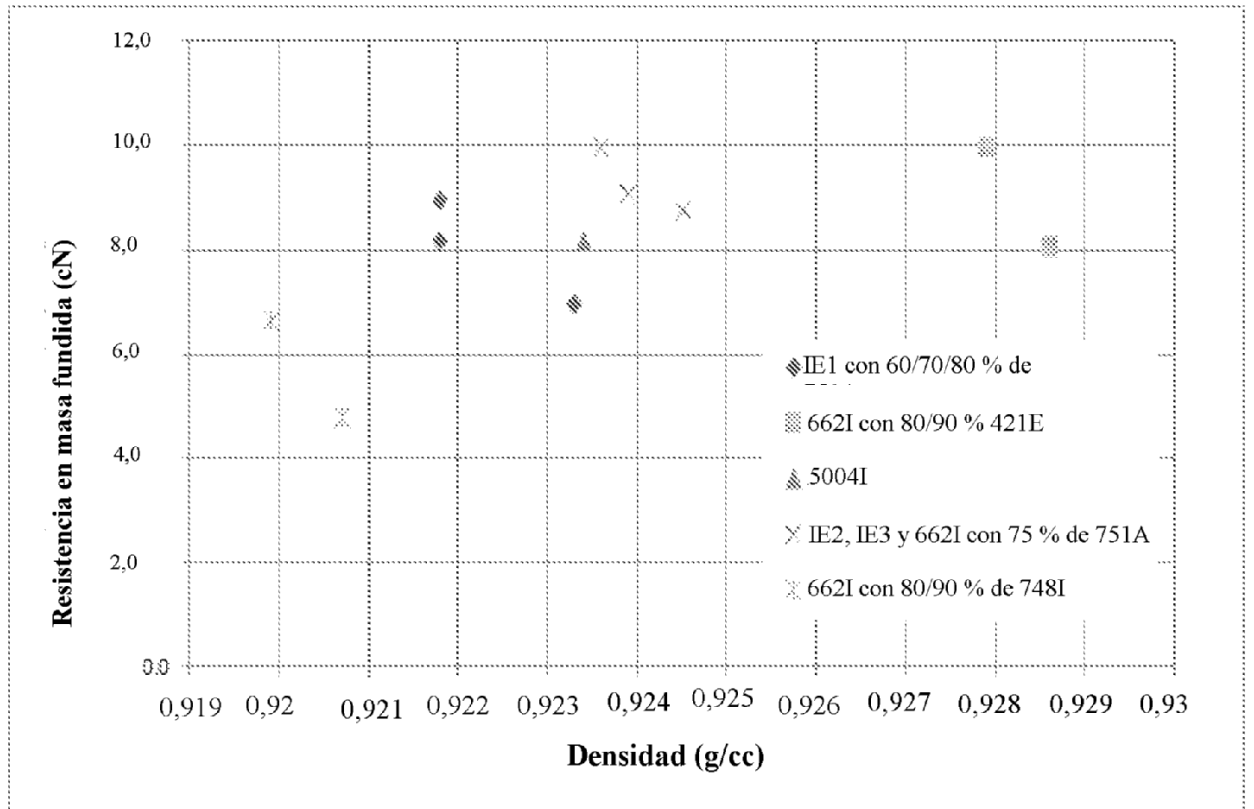


FIGURA 3

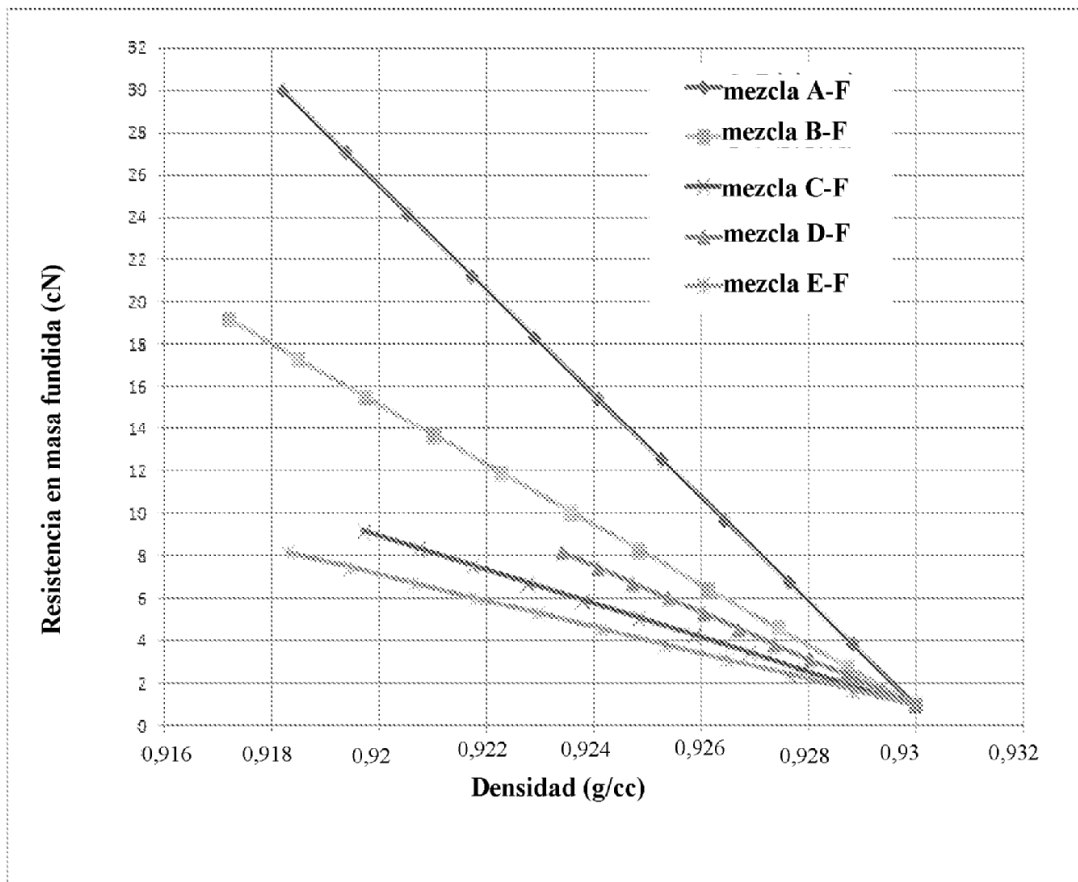


FIGURA 4

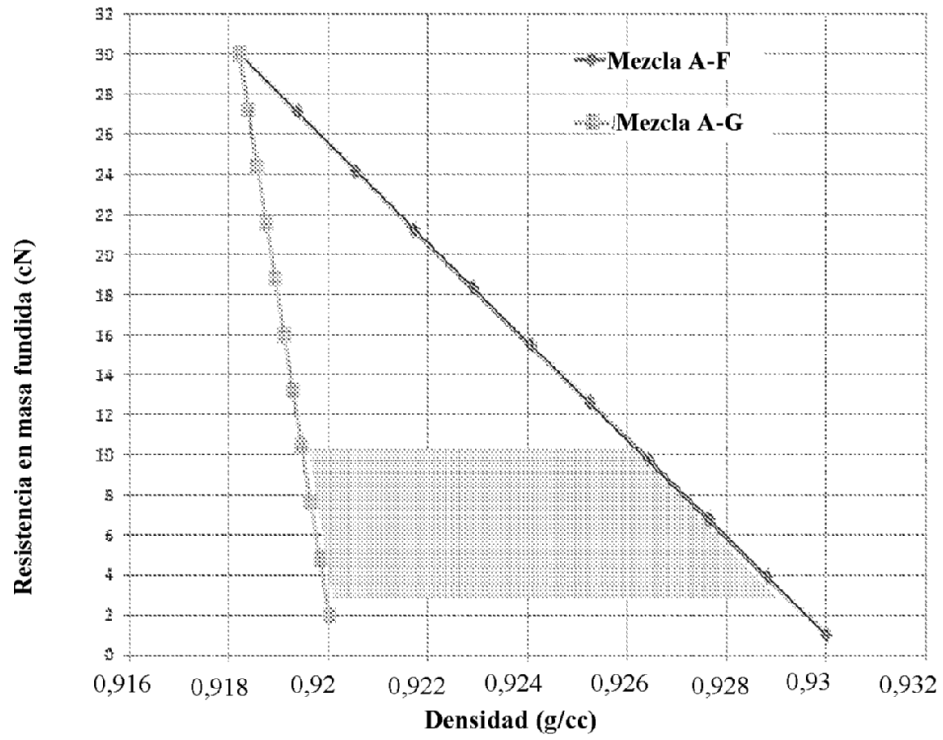


FIGURA 4

