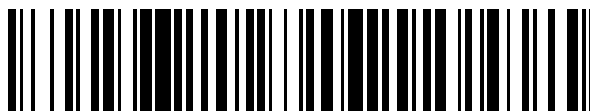


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 126**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/38 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2012 PCT/EP2012/005071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12798164 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2855537**

54 Título: **Polímeros de etileno para recubrimiento por extrusión**

30 Prioridad:

31.05.2012 EP 12170198

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2017

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**NUMMILA-PAKARINEN, AULI;
SULTAN, BERNT-AKE;
VOIGT, BJÖRN;
ANKER, MARTIN;
BERGQVIST, MATTIAS;
GKOURMPIS, THOMAS;
HJERTBERG, THOMAS y
RUESS, GABRIEL**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 639 126 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

Polímeros de etileno para recubrimiento por extrusión

5 Sector de la invención

La presente invención se refiere a un polietileno de baja densidad novedoso, a las composiciones, a un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, a un polietileno de baja densidad que es obtenible mediante el procedimiento, a un procedimiento de polimerización continua de etileno para la introducción de
 10 vinilideno en un polietileno de baja densidad, a un procedimiento para un procedimiento de recubrimiento por extrusión o para un procedimiento de laminación por extrusión, a un artículo, por ejemplo un artículo por extrusión, un artículo por soplado de película, un artículo por laminación por extrusión, un artículo por fundición en película, un artículo por extrusión en hilos y cables, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por soplado o un artículo por extrusión en tubos, y a la utilización en el recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión, soplado de película,
 15 fundición en película, extrusión en hilos y cables, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión en tubos.

Antecedentes de la invención

El polietileno de baja densidad (LDPE), es decir, un polietileno con un intervalo de densidad de 910 a 940 kg/m³, es
 20 un polímero termoplástico importante y es de uso práctico en muchas aplicaciones industriales. El polietileno de baja densidad convencional se produce mediante un procedimiento a alta presión a una temperatura elevada a través de una polimerización con radicales libres. El autoclave y los reactores tubulares son los dos tipos de reactores de alta presión que se utilizan predominantemente para la producción de polietileno de baja densidad.

Además, en el recubrimiento por extrusión, se extruye una película delgada de masa fundida de polímero a través de una boquilla plana y se presiona sobre un sustrato en movimiento. El recubrimiento por extrusión se da a conocer, entre
 25 otros, en Vieweg, Schley y Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV, Polyolefine, Carl Hanser Verlag (1969), páginas 412 a 420. El sustrato puede ser, entre otros, papel, cartón, una película de plástico o una película de metal. La velocidad de línea en los equipos modernos puede estar a menudo por encima de 300 m/min o por encima de 350 m/min.

Una velocidad de línea más elevada establece mayores requisitos para el material. Especialmente, la resonancia de estirado es un problema que se encuentra a menudo con los polímeros lineales, tales como el polietileno lineal de
 30 baja densidad (LLDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE) o el polipropileno (PP). Al inicio de la resonancia de estirado se producen grandes oscilaciones en el flujo de la masa fundida de polímero a través de la boquilla. En consecuencia, el recubrimiento se vuelve irregular. La resonancia de estirado es debida al comportamiento de
 35 "adelgazamiento por tensión" de los polímeros lineales, en el que la viscosidad de elongación disminuye con el aumento de la velocidad de deformación a la tracción. Por otra parte, los polímeros muy ramificados, tales como el polietileno de baja densidad, muestran un endurecimiento por deformación, en el que la viscosidad de elongación aumenta con el aumento de la velocidad de deformación a la tracción.

Las dos variables más importantes que definen la capacidad de procesamiento de un polímero utilizado para el recubrimiento por extrusión son su adelgazamiento "draw-down (DD)" y su estrechamiento "neck-in (NI)". El valor de
 40 adelgazamiento debe ser el máximo posible a efectos de obtener la capa de recubrimiento más delgada posible y permitir una velocidad de producción elevada. Al mismo tiempo, es deseable tener polímeros con un valor de estrechamiento bajo. El primero de todos conduce a un recubrimiento más amplio del sustrato, pero también a una menor necesidad de recortar la parte exterior del sustrato recubierto. El último está relacionado con un fenómeno que produce bordes más gruesos de la película de masa fundida, "edge-bead". Con el aumento del estrechamiento, este engrosamiento se incrementará y una parte más grande del polímero y del sustrato deberán recortarse.
 45 Además, la estabilidad de la banda a velocidades de línea elevadas es crítica para la obtención de superficies recubiertas por extrusión con un peso de recubrimiento regular.

Tradicionalmente, los materiales para autoclave, en el presente documento los polietilenos de baja densidad producidos en un reactor autoclave agitado, tienen una capacidad de procesamiento superior para el recubrimiento
 50 por extrusión junto con propiedades del producto final satisfactorias. Los materiales para autoclave muestran una cola pronunciada de peso molecular elevado y tienen un buen equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento. Los materiales tubulares, en el presente documento los polietilenos de baja densidad producidos en un reactor tubular, no han mostrado, hasta el momento, debido al flujo de pistón en el reactor, dicha cola pronunciada de pesos moleculares elevados, que se encuentra habitualmente en los materiales producidos en reactores autoclave. De este modo, los materiales tubulares no han mostrado, hasta el momento, un buen equilibrio de estrechamiento y
 55 adelgazamiento. En especial, el estrechamiento será elevado con un material tubular y la estabilidad de la banda también será menor. A efectos de tener un equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento ventajoso y una estabilidad de la banda a velocidades de línea elevadas, el material tubular debe tener un módulo de almacenamiento G' elevado, medido a un módulo de pérdida G" de 5 kPa.

Además, dado que las plantas con autoclave son cada vez más viejas y no se están construyendo muchos reactores autoclave novedosos en el mundo, existe la necesidad de una tecnología alternativa que proporcione la misma

capacidad de procesamiento. Sin embargo, tal como se ha descrito anteriormente, los polímeros de LDPE tubulares producidos tradicionalmente no han cumplido los requisitos establecidos para la capacidad de procesamiento. De este modo, existe la necesidad de nuevas estructuras de polímeros de reactor tubular con propiedades ventajosas que satisfagan los requisitos de adelgazamiento y estrechamiento y de estabilidad de la banda. Los documentos EP 2 123 707 y EP 2 077 296 dan a conocer composiciones de polietileno adecuadas para el recubrimiento por extrusión.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un polietileno de baja densidad que tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) que es, como mínimo, de 4,0 g/10 min, un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.000 Pa y un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 24/100k C.

El polietileno de baja densidad de la presente invención se ha producido en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales, en la que la polimerización se lleva a cabo mediante reacción de los monómeros de etileno bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en la que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada de forma convencional. Mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales utilizados en la polimerización, de manera sorprendente, los presentes inventores han sido capaces de producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas. De este modo, por ejemplo, se ha observado que el módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, es, en general, más elevado para el polietileno de baja densidad de la presente invención que para los materiales tubulares estándar (polietilenos de baja densidad) producidos con técnicas convencionales. Tal como se ha indicado anteriormente, un material tubular debe tener un módulo de almacenamiento G' elevado, medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, a efectos de tener un equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento ventajoso y una estabilidad de la banda a velocidades de línea elevadas.

Además, a partir de los ejemplos A a F, véase la tabla 10, también está claro que el estrechamiento se reduce mediante el aumento de G' (5 kPa). En consecuencia, se mejora la capacidad de procesamiento del polietileno de baja densidad se mejora con el aumento de la alimentación de oxígeno activo. A una mayor alimentación de oxígeno activo, el polietileno de baja densidad de la presente invención producido en un reactor tubular tiene, de manera sorprendente, un equilibrio de adelgazamiento y estrechamiento similar al equilibrio de adelgazamiento y estrechamiento que antes sólo se conocía a partir de materiales de recubrimiento por extrusión tradicionales producidos en reactor autoclave.

El polietileno de baja densidad novedoso de la presente invención muestra propiedades en la capacidad de procesamiento ventajosas, por ejemplo, propiedades de recubrimiento por extrusión mejoradas en comparación con un material tubular regular. Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención puede estar comprendido por materiales útiles como modificadores de resistencia a la fusión. Los polietilenos lineales sin ramificaciones de cadena larga tienen para algunas aplicaciones una resistencia a la fusión insuficiente, los LDPE muy ramificados se añaden habitualmente, a continuación, para aumentar la resistencia a la fusión. Tradicionalmente, se utilizan los materiales para autoclave, pero el polietileno de baja densidad novedoso de la presente invención, con un origen de reactor tubular, también se puede utilizar, de manera sorprendente, como modificador de la resistencia a la fusión.

El polietileno de baja densidad de la presente invención es un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 910 a 940 kg/m³, por ejemplo, en el intervalo de 910 a 935 kg/m³.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención es también un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 900 a 935 kg/m³, por ejemplo, en el intervalo de 910 a 935 kg/m³.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.000 Pa.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.100 Pa.

En aún una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.200 Pa.

Aún, una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad que tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.300 Pa.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.400 Pa.

En una realización más adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.450 Pa.

En aún una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.500 Pa.

Además, los límites superiores adecuados del módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, de los intervalos de módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, pueden ser de 3.800, 3.750, 3.700, 3.650, 3.600 o, alternativamente 3.550 Pa, y estos límites superiores de módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, se pueden utilizar cada uno en cualquier intervalo de módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, abierto o cerrado, tal como se describe en el presente documento, es decir, se utiliza en combinación con el límite inferior de un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, determinado de cualquier intervalo de módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, tal como se describe en el presente documento.

El vinilideno se forma mediante la escisión en beta de radicales de carbono terciarios. Con el aumento de la ramificación mediante una cantidad de iniciador de radicales más elevada, el número de radicales de carbono terciarios aumentará y también la probabilidad de la escisión en beta y la creación de un vinilideno. El contenido de vinilideno será entonces una medida indirecta de la cantidad de ramificaciones introducidas en el polietileno de baja densidad de la presente invención.

La ramificación se origina a partir de la transferencia de radicales de la cadena principal del polímero. Estas reacciones de transferencia son necesarias para la diferenciación de los pesos moleculares entre las cadenas, conduciendo la propagación a una ramificación de cadena larga o conduciendo la terminación a través de la combinación a la fusión de dos cadenas en una sola. La introducción de ramificaciones de cadena larga y el material de peso molecular elevado, hacen que el material, en el presente documento el polietileno de baja densidad de la presente invención, muestre enredos en la masa fundida lo que conduce a una mayor elasticidad de la masa fundida (estrechamiento reducido).

El polietileno de baja densidad novedoso de la presente invención muestra propiedades de capacidad de procesamiento ventajosas, por ejemplo propiedades mejoradas de recubrimiento por extrusión y/o propiedades mejoradas de laminación por extrusión, en comparación con un material tubular regular. Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención puede estar comprendido por materiales útiles como modificadores de la resistencia a la fusión. Los polietilenos lineales sin ramificaciones de cadena larga tienen para algunas aplicaciones una resistencia a la fusión insuficiente, los LDPE muy ramificados se añaden por tanto habitualmente para aumentar la resistencia a la fusión. Tradicionalmente, se utilizan los materiales para autoclave, pero el polietileno de baja densidad novedoso de la presente invención, con un origen de reactor tubular, también se puede utilizar, de manera sorprendente, como modificador de la resistencia a la fusión.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en la que el polietileno de baja densidad es un homopolímero de etileno. Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en la que el polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 900-935 kg/m³, por ejemplo, en el intervalo de 910-935 kg/m³.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tal como se describe en el presente documento, tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 25/100k C.

En aún una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tal como se describe en el presente documento, tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 26/100k C.

Aún, una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, de 27/100k C.

En una realización adicional de la presente invención se da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, de 28/100k C.

Una realización más adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, de 29/100k C.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 30/100k C.

Además, los límites superiores adecuados del contenido de vinilideno de los intervalos del contenido de vinilideno pueden ser 38, 36, 34, o, alternativamente 33, y estos límites superiores del contenido de vinilideno superior se pueden utilizar cada uno en cualquier intervalo de contenido de vinilideno, abierto o cerrado, tal como se describe en

el presente documento, es decir, se utilizan en combinación con un límite inferior determinado del contenido de vinilideno de cualquier intervalo de contenido de vinilideno, tal como se describe en el presente documento.

5 El polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es, como mínimo, de 4,4 g/10 min.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad que tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es, como mínimo, de 4,6 g/10 min.

10 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es, como mínimo, de 4,8 g/10 min.

En una realización más adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es, como mínimo, de 5,0 g/10 min.

15 En aún una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que no es superior a 20 g/10 min.

20 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que no es superior a 19 g/10 min.

En una realización más adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que no es superior a 18 g/10 min.

25 En aún una realización adicional de la presente invención, el polietileno de baja densidad se produce en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales, en la que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en la que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en la que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.

30 Además, los límites de temperatura inferiores adecuados de los intervalos de temperatura de entrada pueden ser de 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121 o, alternativamente 122°C, y estos límites de temperatura inferiores se pueden utilizar cada uno en cualquier intervalo de temperatura de entrada, abierto o cerrado, tal como se describe en el presente documento, es decir, se utiliza en combinación con un límite superior de temperatura determinado de cualquier intervalo de temperatura de entrada, tal como se describe en el presente documento.

40 La mezcla de reacción, que se comprime, comprende monómeros de etileno y, opcionalmente, agentes de transferencia de cadena y/u, opcionalmente, otros agentes auxiliares de procesamiento.

La temperatura de entrada es la temperatura de la mezcla de reacción en el momento en el que entra en la primera zona de reacción del reactor.

45 La primera zona de reacción se define como la parte del reactor que va desde la posición en el reactor, en la que la mezcla de reacción entra primero en contacto con la mezcla de iniciadores en la primera entrada de mezcla de iniciadores, hasta la posición en el reactor de la segunda entrada de la mezcla de iniciadores.

50 Los procedimientos para determinar la temperatura de una mezcla de reacción en un reactor tubular son conocidos en la técnica. Habitualmente, la temperatura de una mezcla de reacción se mide en el interior del recipiente, que contiene la mezcla de reacción, a una distancia a las paredes de los recipientes de 2 cm o más. Se puede utilizar una sonda, tal como un termopar, para medir la temperatura. En el caso en el que el recipiente es un objeto circular, tal como un tubo, la temperatura se mide habitualmente en el interior del recipiente a una distancia de las paredes del recipiente, como mínimo, de 1/10 del diámetro interior del recipiente. Tal como se entenderá fácilmente, la distancia máxima a las paredes de un recipiente circular es 1/2 del diámetro interior del recipiente. De manera preferente, la distancia máxima a las paredes de un recipiente circular, en el que se debe medir la temperatura, debe ser 1/3, o menos, del diámetro interior del recipiente.

60 Mediante la selección de la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor, se ha podido producir, de manera sorprendente, un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención, que se produce, mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales utilizados en la polimerización, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y a una temperatura de entrada baja, es decir, 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C, ha mostrado, de manera sorprendente, propiedades incluso más ventajosas. De este modo, por ejemplo, se ha observado que el módulo de almacenamiento G', medido a un

módulo de pérdida G'' de 5 kPa, es incluso más elevado para el polietileno de baja densidad de la presente invención producido a la temperatura de entrada baja, véase, por ejemplo, el ejemplo A, tabla 10, a una temperatura de entrada de 124°C. Además, también está claro que el estrechamiento se reduce, de forma adicional, en el

Esto se muestra por el módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, más elevado en comparación con los materiales producidos con una temperatura de entrada más elevada (véase la tabla 10). El aumento en el módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, parece ser más dependiente de la temperatura de entrada en lugar, por ejemplo, de temperaturas máximas elevadas (véanse las tablas 2-10).

Además, de manera sorprendente, se ha conseguido un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, inesperadamente elevado, según la presente invención, en la polimerización en un reactor tubular, en la que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente y, además, también por tener una temperatura de entrada inferior en la primera zona de reacción.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que el polietileno de baja densidad se produce en un reactor tubular.

Un polietileno de baja densidad que se produce en un reactor tubular tendrá una distribución de pesos moleculares sin la cola pronunciada de pesos moleculares elevados presente en materiales para autoclave. Esta diferencia en el aspecto de la distribución de pesos moleculares es esperable y detectable por un experto en la materia.

Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en la que el polietileno de baja densidad tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es, como mínimo, de 14.

M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso. M_w y M_n se determinan según procedimientos conocidos en la técnica de cromatografía por permeación en gel (CPG). Para materiales ramificados, el peso molecular promedio se determina mediante la ayuda de la dispersión de la luz, ya que la estructura ramificada no se eluye, según el peso molecular, como los materiales lineales.

La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n), que también se denomina MWD o PDI (índice de polidispersidad), es un parámetro clave para las propiedades de recubrimiento por extrusión y las propiedades de laminación por extrusión. Para el estrechamiento se requiere un material de peso molecular elevado con una relajación lenta en el espacio del equipo de recubrimiento por extrusión, pero para un alto rendimiento en la extrusora y para una velocidad elevada de adelgazamiento, debe estar presente una parte de peso molecular bajo.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es, como mínimo, 16.

En aún una realización adicional, la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 17.

Aún, una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 18.

Una realización más adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad de la presente invención, en el que la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 19.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es, como mínimo, 20.

En aún una realización adicional, la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 21.

Aún, una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 22.

Una realización más adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad de la presente invención, en el que la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 23.

En aún una realización adicional, la distribución de pesos moleculares M_w/M_n es, como mínimo, 24.

Aún una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que el polietileno de baja densidad tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es, como mínimo, 25.

Además, los límites superiores adecuados de distribución de pesos moleculares de los intervalos de distribución de pesos moleculares pueden ser de 30, 29, 28, 27 o, alternativamente 25, y estos límites superiores de distribución de pesos moleculares pueden utilizarse cada uno en cualquier intervalo de distribución de pesos moleculares, abierto o cerrado, tal como se describe en el presente documento, es decir, se utiliza en combinación con un límite inferior determinado de distribución de pesos moleculares de cualquier intervalo de distribución de pesos moleculares, tal como se describe en el presente documento.

La presente invención se refiere también a composiciones que comprenden el polietileno de baja densidad, cuyas composiciones pueden ser útiles en el recubrimiento por extrusión y/o la laminación por extrusión. Existe polipropileno, grados de polietileno lineal de baja densidad y de alta densidad para recubrimiento por extrusión, disponibles en el mercado, en los que se consigue una capacidad de procesamiento mejorada mediante su modificación con LDPE para autoclave. Se puede utilizar un LDPE tubular con elasticidad en estado fundido para el mismo objetivo.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una composición que comprende el polietileno de baja densidad novedoso, cuya composición puede ser útil en procedimientos de recubrimiento por extrusión y/o procedimientos de laminación por extrusión.

Por consiguiente, la presente invención da a conocer una composición, útil en procedimientos de recubrimiento por extrusión y/o procedimientos de laminación por extrusión, cuya composición comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, y, opcionalmente, de forma adicional, otros componentes, por ejemplo, polímeros de olefina, tales como polietileno o polipropileno, por ejemplo, homopolímeros lineales de etileno y/o copolímeros de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los homopolímeros y copolímeros de etileno, los homopolímeros y copolímeros de propileno y los homopolímeros y copolímeros de 1-buteno son también ejemplos de otros componentes. Dichos polímeros de olefinas se pueden producir mediante la polimerización de olefinas en presencia de catalizadores de polimerización de metales de transición. Entre otros componentes se incluyen, por ejemplo, copolímeros bimodales de etileno y, como mínimo, dos comonómeros de alfa-olefina, tales como los que se dan a conocer en los documentos WO 2005/002744 y WO 03/66698.

Además, ejemplos de dichos otros componentes pueden ser, por ejemplo, polímeros de olefina, tales como homopolímeros y copolímeros de etileno, homopolímeros y copolímeros de propileno y homopolímeros y copolímeros de 1-buteno.

En un aspecto más adicional, la presente invención se refiere a una composición, tal como se describe en el presente documento, que puede comprender el polietileno de baja densidad de la presente invención en una cantidad del 5% al 40% en peso, en base al peso total de la composición, y puede comprender, además, como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, cuyo, como mínimo, un polímero de olefina se puede seleccionar entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.

Además, la composición de la presente invención puede comprender, de forma adicional, antioxidantes, estabilizantes, otros aditivos y cargas, que son conocidos en la técnica.

La composición de la presente invención, útil en los procedimientos de recubrimiento por extrusión y/o en los procedimientos de laminación por extrusión, puede incluir el polietileno de baja densidad novedoso en una cantidad del 5% al 40% en peso, en base al peso total de la composición. En una realización adicional, la composición puede comprender del 10% al 35% en peso, o alternativamente, del 20% al 35% en peso, del polietileno de baja densidad novedoso. Además, de forma adicional al polietileno de baja densidad novedoso, la composición puede comprender, además, del 60% al 95% en peso, por ejemplo, del 65% al 90% y, por ejemplo, del 65% al 80%, como mínimo, de un componente adicional seleccionado entre un homopolímero de etileno lineal y un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición que comprende

- el polietileno de baja densidad de la presente invención, y
- como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, en el que el polímero de olefina se puede seleccionar entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno, y el polietileno de baja densidad puede estar presente en una cantidad del 5% al 40% en peso, en base al peso total de la composición.

En línea con la presente invención, la composición se puede procesar en una línea de recubrimiento por extrusión con una velocidad de línea elevada y un riesgo mínimo de resonancia de estirado.

Las composiciones de la presente invención pueden recubrir por extrusión a diferentes sustratos a velocidades de línea elevadas y las composiciones pueden tener una menor tendencia a experimentar resonancia de estirado y se puede obtener una distribución uniforme del recubrimiento. Esto permitiría un rendimiento elevado en la línea de recubrimiento manteniendo una buena calidad del producto. De este modo, el polietileno de baja densidad, según la

presente invención, se puede utilizar para fabricar composiciones que pueden presentar una capacidad de procesamiento excelente. Por otro lado, se puede mantener cualquier propiedad ventajosa de cualquiera de los otros componentes de la composición presentes en la composición. Por lo tanto, el polietileno de baja densidad, según la presente invención, se puede utilizar para mejorar la capacidad de procesamiento de diferentes composiciones que tienen varias propiedades ventajosas, tales como buenas propiedades ópticas, buenas propiedades de sellado y buena resistencia a la abrasión. Más aún, las composiciones de la presente invención pueden tener un estrechamiento bajo y una capacidad de procesamiento excelente a velocidades de línea elevadas (lo que significa un adelgazamiento elevado y una estabilidad de banda) cuando se utilizan en el recubrimiento por extrusión. En particular, el estrechamiento disminuye cuando aumenta la velocidad de línea, lo que da lugar a una mejor acción de recubrimiento con un mayor rendimiento. Un estrechamiento bajo conduce a una cantidad baja de material de sustrato desechado, ya que la parte no recubierta del sustrato debe ser cortada y descartada. El sustrato a recubrir puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica, tal como papel, cartón, papel Kraft, lámina metálica, lámina de plástico y lámina de celofán. Para mejorar la adhesión entre el sustrato y una capa polimérica de recubrimiento, se pueden utilizar los procedimientos comúnmente conocidos en la técnica, tales como un tratamiento con ozono de la película de polímero fundida, un tratamiento a la llama y un tratamiento de corona del sustrato, se puede utilizar una capa adhesiva y se puede utilizar un promotor de la adhesión.

Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y, opcionalmente, en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.

Aún, un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, cuya presión es de 1.000 bar a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 bar a 2.500 bar, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y, opcionalmente, en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.

Mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado, de manera sorprendente, los presentes inventores han sido capaces de producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas.

Un objetivo más adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.

Aún, un objetivo más adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, cuya presión es de 1.000 bar a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 bar a 2.500 bar, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.

La mezcla de reacción y la temperatura de entrada son, ambos, tal como se definen en el presente documento.

Mediante la selección de la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado y mediante la selección de la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor para que sea de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C, los presentes inventores han sido capaces de producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas.

Según realizaciones de la presente invención, "la temperatura de entrada en el reactor" significa la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor.

Aún, un objetivo adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 135°C.

5 Un objetivo más adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 134°C.

10 En una realización adicional de la presente invención, la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 130°C.

15 Una realización de la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 128°C.

20 En una realización adicional de la presente invención, la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 126°C.

25 Una realización más adicional de la presente invención da a conocer un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es inferior a 125°C.

30 Un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

35 Aún, un objetivo adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de un polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, cuya presión es de 1.000 bar a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 bar a 2.500 bar, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

45 Un objetivo más adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular a alta presión mediante la polimerización iniciada por radicales, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, siendo éstos peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas, que es inferior a 100°C, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

55 Aún, un objetivo más adicional de la presente invención incluye un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, según la presente invención, en un reactor tubular a alta presión, cuya presión es de 1.000 bar a 3.000 bar, por ejemplo, de 1.500 bar a 2.500 bar, mediante la polimerización iniciada por radicales, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, siendo éstos peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de vida media de 0,1 horas, que es inferior a 100°C, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento.

65 Realizaciones adicionales dan a conocer un procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, tal

como se describe en el presente documento, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y en el que, opcionalmente, la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, y se utiliza un cóctel de iniciadores de radicales, que está compuesto por los siguientes iniciadores de radicales, en los que se indica la temperatura de vida media ($T_{1/2}$) de 0,1 horas para cada uno de los iniciadores de radicales: iniciador A ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 75°C-90°C en clorobenceno), iniciador B ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 80°C-95°C en clorobenceno), iniciador C ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 105°C-125°C en clorobenceno), iniciador D ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 125°C-140°C en clorobenceno), iniciador E ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 130°C-145°C en clorobenceno) e iniciador F ($T_{1/2}$ de 0,1 horas a 155°C-175°C en clorobenceno).

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para un procedimiento de recubrimiento por extrusión, cuyo procedimiento comprende el recubrimiento por extrusión de un sustrato plano mediante la extrusión del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicha sustrato, o un procedimiento para un procedimiento de laminación por extrusión utilizando el polietileno de baja densidad de la presente invención o la composición de la presente invención.

En un procedimiento de recubrimiento por extrusión se recubre un sustrato con polímero. Con el fin de ser precisos, en el presente documento se afirma que los procedimientos de laminación por extrusión también se incluyen según la presente invención y cualquier modificación para dicho procedimiento será evidente para un experto en la materia. El sustrato es normalmente un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft o telas tejidas o no tejidas; una lámina metálica, tal como lámina de aluminio; o una película de plástico, tal como una película de polipropileno orientada biaxialmente, una película de PET, una película de PA o una película de celofán. Otros sustratos pueden incluir también sustratos menos flexibles, tales como sustratos que comprenden metal grueso o madera. El polímero se extruye sobre el sustrato en movimiento a través de una boquilla plana. Después de salir de la boquilla la masa fundida de polímero se oxida cuando entra en contacto con el aire. La oxidación mejora la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

Cuando la masa fundida sale de la boquilla, la película de masa fundida se estira hacia abajo en un estrechamiento entre dos rodillos, el rodillo de presión y el rodillo de enfriamiento, situados por debajo de la boquilla. El sustrato, que se mueve a una velocidad que es mayor que la de la película de masa fundida, estira la película hasta el grosor requerido. La presión entre los dos rodillos fuerza a la película sobre el sustrato. Además, la película se enfría y se solidifica por la baja temperatura del rodillo de enfriamiento. La proporción de adelgazamiento, que es uno de los parámetros característicos del procedimiento de recubrimiento por extrusión, es la proporción de la abertura de la boquilla con respecto al grosor de la película de polímero sobre el sustrato.

Una descripción del procedimiento de recubrimiento por extrusión se proporciona, por ejemplo, en Crystalline Olefin Polymers, Parte II, por R.A.V. Raff y K.W. Doak (Interscience Publishers, 1964), páginas 478 a 484, o Plastics Processing Data Handbook, por Dominick V. Rosato (Chapman & Hall, 1997), páginas 273 a 277.

El polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, se pueden utilizar en muchas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en el recubrimiento por extrusión y/o la laminación por extrusión.

Una realización de la presente invención da a conocer un artículo, por ejemplo, un artículo por extrusión, por ejemplo, un artículo de recubrimiento por extrusión o un artículo de laminación por extrusión, un artículo por soplado de película, un artículo por fundición en película, un artículo por extrusión en hilos y cables, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por soplado o un artículo por extrusión en tubos, que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención.

Según la presente invención, se da a conocer un artículo por extrusión y/o un artículo de laminación por extrusión que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención.

Además, también según la presente invención, el artículo puede comprender un sustrato y, como mínimo, una capa recubierta por extrusión a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el sustrato se recubre por extrusión y, de este modo, se recubre, como mínimo, una superficie del sustrato. Sin embargo, se encuentra dentro del alcance de la presente invención que ambas caras del sustrato, es decir, la superficie (cara) exterior e interior del sustrato sean recubiertas por extrusión. También se encuentra dentro del alcance de la presente invención que la capa a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o a base de la composición de la presente invención, esté en contacto dirigido con el sustrato o que entre el sustrato y la capa a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o a base de la composición de la presente invención, esté insertada, como mínimo, una capa adicional, tal como una capa adhesiva. También se incluyen realizaciones en las que la capa a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o a base de la composición de la presente invención, se ha sometido a tratamiento con ozono o tratamiento a la llama y/o el sustrato se ha sometido a un tratamiento corona, respectivamente, para mejorar la adhesión entre la capa a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o a base de la composición

de la presente invención, y el sustrato.

La capa a base del polietileno de baja densidad de la presente invención, o a base de la composición de la presente invención, comprendida en el sustrato recubierto por extrusión tiene, de manera preferente, un grosor en el intervalo de 5 μm a 1.000 μm , de manera más preferente, en el intervalo de 10 μm a 100 μm . El grosor específico se seleccionará según la naturaleza del sustrato, sus condiciones de manipulación posterior esperadas y, lo más importante, la utilización posterior del producto final. El grosor del sustrato puede elegirse, en general, libremente y no tiene ningún efecto sobre el procedimiento de recubrimiento. Puede ser habitualmente de 1 μm a 1.000 μm , por ejemplo, de 5 μm a 300 μm .

El procedimiento de recubrimiento por extrusión se lleva a cabo, de manera preferente, utilizando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por lo tanto, el polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, se alimentan a un dispositivo de extrusión. Desde el extrusor, la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención, o de la composición de la presente invención, se pasa a través de una boquilla plana al sustrato a recubrir. Debido a la distancia entre la punta de la boquilla y el estrechamiento, el plástico fundido se oxida en el aire durante un período corto de tiempo, conduciendo habitualmente a una adhesión mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se enfría en un rodillo de enfriamiento. La capa de recubrimiento posteriormente se puede someter a un tratamiento corona para que sea adecuado, por ejemplo, para impresión o encolado. A continuación, los bordes de la banda se pueden recortar y la banda se puede enrollar. La anchura de la boquilla depende normalmente del tamaño del extrusor utilizado. De este modo, con extrusores de 90 mm, la anchura puede estar, de manera adecuada, dentro del intervalo de 600 mm a 1.200 mm, con extrusores de 115 mm, de 900 mm a 2.500 mm, con extrusores de 150 mm, de 1.000 mm a 4.000 mm y con extrusores de 200 mm de 3.000 mm a 5.000 mm. También es posible utilizar una línea de recubrimiento, como mínimo, con dos extrusores para posibilitar la producción de recubrimientos con múltiples capas con diferentes polímeros. También es posible tener disposiciones para el tratamiento de la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención, o de la composición de la presente invención, que sale de la boquilla para mejorar la adhesión, por ejemplo, mediante tratamiento con ozono, y el sustrato con un tratamiento corona o un tratamiento a la llama. Para el tratamiento corona, por ejemplo, se pasa el sustrato entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, aplicando una tensión elevada, habitualmente una tensión alterna (aproximadamente 10.000 V y 10.000 Hz), entre los electrodos, de manera que pueden tener lugar la pulverización o descargas de corona.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un procedimiento para un procedimiento de recubrimiento por extrusión, cuyo procedimiento que comprende recubrir por extrusión un sustrato plano mediante la extrusión del polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato.

Con el procedimiento para el procedimiento de recubrimiento por extrusión, cuyo procedimiento comprende extruir el polietileno de baja densidad de la presente invención, de manera sorprendente, se ha observado que es posible utilizar un polietileno de baja densidad de origen en un reactor tubular en un procedimiento de recubrimiento por extrusión y conseguir buenas propiedades de estrechamiento, que normalmente son malas para un LDPE tubular producido tradicionalmente.

Una realización adicional da a conocer un artículo, por ejemplo, un artículo por extrusión, que comprende, como mínimo, una capa de polietileno de baja densidad de la presente invención o, como mínimo, una capa de la composición de la presente invención.

Un objetivo de la presente invención es la utilización de un polietileno de baja densidad de la presente invención o la utilización de una composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, por ejemplo, en el recubrimiento por extrusión, la laminación por extrusión, el soplado de película, la fundición en película, la extrusión en hilos y cables, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado o la extrusión en tubos.

Un objetivo adicional de la presente invención es la utilización de un polietileno de baja densidad de la presente invención o la utilización de una composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, en el recubrimiento por extrusión y/o la laminación por extrusión.

Descripción breve de las figuras

La figura 1 describe el estrechamiento de los materiales A, F y G a una velocidad de línea de 400 m/min en función del módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa.

La figura 2 describe el estrechamiento de los materiales A, F y G a una velocidad de línea de 400 m/min en función del contenido de vinilideno.

Descripción de procedimientos analíticos

Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares (Mn, Mw, MWD) – CPG

- 5 Se utilizó un CPG PL 220 (Agilent) equipado con un índice de refracción (RI), un viscosímetro en línea de cuatro puentes capilares (PL-BV 400-HT), y un detector de dispersión de luz dual (detector de dispersión de luz PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y 90°. Se aplicaron 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol 250 mg/l) como fase móvil a 160°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de una solución de muestra por análisis. Todas las
- 10 muestras se prepararon disolviendo 8,0 mg - 12,0 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C con agitación suave continua. Se determinó la concentración inyectada de la solución de polímero a 160°C ($c_{160^{\circ}\text{C}}$) de la siguiente manera.

$$c_{160^{\circ}\text{C}} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

- 15 Con: w_{25} (peso de polímero) y V_{25} (volumen de TCB a 25°C).

- Las constantes del detector correspondientes, así como los volúmenes de retardo del detector interno se determinaron con un patrón de PS estrecho (MWD = 1,01) con una masa molar de 132.900 g/mol y una viscosidad de 0,4789 dl/g. La correspondiente dn/dc para el patrón de PS utilizado en TCB es 0,053 cm³/g. El cálculo se realizó utilizando el software SEC Cirrus Multi-Offline versión 3.2 (Agilent).
- 20

- La masa molar en cada parte de elución se calculó utilizando el ángulo de dispersión de luz de 15°. La recogida de datos, el procesamiento de datos y el cálculo se realizaron utilizando el software SEC Cirrus Multi-Offline versión 3.2. El peso molecular se calculó utilizando la opción en el software Cirrus "utilizar ángulo LS 15" en el campo "opciones de cálculo de muestra subcampo parte MW datos de". La dn/dc utilizada para la determinación del peso molecular se calculó a partir de la constante del detector del detector de RI, la concentración c de la muestra y el área de la respuesta del detector de la muestra analizada.
- 25

- Este peso molecular en cada parte se calcula de la manera descrita por C. Jackson y H.G. Barth (C. Jackson y H.G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 2ª edición, Marcel Dekker, Nueva York, 2004, pág. 103) a un ángulo bajo. Para la región molecular baja y alta en la que se consiguió menos señal del detector de LS o del detector de RI, respectivamente, se utilizó un ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el peso molecular correspondiente. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste lineal.
- 30
- 35

- Se determinaron los pesos moleculares promedio (M_z , M_w y M_n), la distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descritos por el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en el que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) mediante cromatografía de permeación en gel (CPG), según las normas ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99 utilizando las siguientes fórmulas:
- 40

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

- Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , en el que A_i y M_i son el área de la parte del pico cromatográfico y el peso molecular de poliolefina (MW) determinado mediante CPG-LS.
- 45

Índice de fluidez

- El índice de fluidez del polietileno de baja densidad se determinó según la norma ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg (MFR). El índice de fluidez es la cantidad de polímero, en gramos, que el aparato de ensayo, estandarizado a la norma ISO 1133, extruye en 10 minutos a una temperatura de 190°C bajo una carga de 2,16 kg.
- 50

Módulo de almacenamiento (G')

Mediciones de cizallamiento dinámico (mediciones de barrido de frecuencias)

La caracterización de las masas fundidas de polímero mediante mediciones de cizallamiento dinámico cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional de tensión controlada Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo en placas moldeadas por compresión, utilizando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo una tensión en el régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de corte oscilatorio se realizaron a 190°C aplicando un intervalo de frecuencias entre 0,01 y 600 rad/s y estableciendo un espacio de 1,3 mm.

En un experimento de corte dinámico, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación o tensión por cizallamiento variable sinusoidal (modo controlado de deformación y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que se puede expresar mediante:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de la tensión sinusoidal resultante puede indicarse mediante

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que

σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente

ω es la frecuencia angular

δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la deformación aplicada y la respuesta de la tensión)

t es el tiempo

Los resultados de la prueba dinámica se expresan habitualmente mediante varias funciones reológicas diferentes, a saber, el módulo de almacenamiento por cizallamiento, G' , el módulo de pérdida por cizallamiento, G'' , el módulo de cizallamiento complejo, G^* , la viscosidad de cizallamiento complejo, η^* , la viscosidad de cizallamiento dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizallamiento complejo η'' y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, que se pueden expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (8)$$

Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también se pueden determinar otros parámetros reológicos, tales como el llamado índice de elasticidad $El(x)$. El índice de elasticidad $El(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' , determinado para un valor del módulo de pérdida, G'' de x kPa y puede describirse mediante la ecuación (9).

$$EI(x) = G' \text{ for } (G'' = x \text{ kPa}) [\text{Pa}] \quad (9)$$

Por ejemplo, el EI(5 kPa) se define por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado por un valor de G'' igual a 5 kPa

Referencias:

[1] "Rheological characterization of polyethylene fractions" ("Caracterización reológica de fracciones de polietileno") Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11^o (1992), 1, 360-362

[2] "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene" ("La influencia de la estructura molecular en algunas propiedades reológicas del polietileno"), Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers ("Definiciones de términos relacionados con propiedades mecánicas no recientes de polímeros"), Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pág. 701-754, 1998.

Cuantificación de la microestructura por espectroscopia de RMN

Se utilizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de grupos insaturados presentes en los polímeros.

Se registraron espectros de ^1H RMN cuantitativos en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que funcionaba a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada para ^{13}C a 125°C utilizando gas nitrógeno para todas las partes neumáticas. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) utilizando aproximadamente 3 mg de Hostanox O3 (CAS 32509-66-3) como estabilizador. Se utilizó una excitación de un único pulso estándar utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 10 s y una rotación de muestras de 10 Hz. Se adquirieron un total de 128 transitorios por espectro utilizando 4 barridos simulados. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de insaturaciones y la estabilidad de los grupos vinilideno. {he10a, busico05a}. Todos los desplazamientos químicos se refirieron internamente a la señal resultante del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

Se observaron las señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilo terminales (R-CH=CH_2) y se cuantificó la cantidad de grupos vinilideno utilizando la integral de los protones Va y Vb terminales acoplados a 4,95, 4,98 y 5,00 y 5,05 ppm, respectivamente, que representa el número de sitios presentes por grupo funcional:

$$N_{\text{vinilo}} = (IVa + IVb)/2$$

El contenido de grupos vinilo se calculó como la fracción de grupos vinilo en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$U_{\text{vinilo}} = N_{\text{vinilo}}/C_{\text{total}}$$

Se observaron las señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno internos ($\text{RR}'\text{C=CH}_2$) y se cuantificó la cantidad de grupos vinilideno utilizando la integral de los dos protones D terminales a 4,74 ppm, que representa el número de sitios presentes por grupo funcional:

$$N_{\text{vinilideno}} = ID/2$$

El contenido de grupos vinilideno se calculó como la fracción de grupos vinilideno en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$U_{\text{vinilideno}} = N_{\text{vinilideno}}/C_{\text{total}}$$

Se observaron las señales características correspondientes a la presencia de grupos cis-vinileno internos ($\text{E-RCH=CHR}'$) y se cuantificó la cantidad de grupos cis-vinileno utilizando la integral de los dos protones C a 5,39 ppm, que representa el número de sitios presentes por grupo funcional:

$$N_{\text{cis}} = IC/2$$

El contenido de grupos cis-vinileno se calculó como la fracción de grupos cis-vinileno en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$U_{cis} = N_{cis}/C_{total}$$

- 5 Se observaron las señales características correspondientes a la presencia de grupos trans-vinileno internos ($Z-RCH=CHR'$) y se cuantificó la cantidad de grupos trans-vinileno utilizando la integral de los dos protones T a 5,45 ppm, que representa el número de sitios presentes por grupo funcional:

$$N_{trans} = IT/2$$

- 10 El contenido de grupos trans-vinileno se calculó como la fracción de grupos trans-vinileno en el polímero con respecto al número total de átomos de carbono presentes:

$$U_{trans} = N_{trans}/C_{total}$$

- 15 La cantidad total de átomos carbono se calculó a partir de la integral alifática en volumen entre 2,85 y -1,00, que representa el número de núcleos presentes y compensación para los sitios relacionados con insaturaciones que no se incluyen en esta región:

$$C_{total} = (1/2) * (I_{alifático} + N_{vinilo} + N_{vinilideno} + N_{cis} + N_{trans})$$

- 20 La cantidad total de grupos insaturados se calculó como la suma de los grupos insaturados observados individuales y, de este modo, también se indicaron con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{total} = U_{vinilo} + U_{vinilideno} + U_{cis} + U_{trans}$$

- 25 El contenido de insaturaciones se proporciona como la cantidad de grupos insaturados/100k C, en la que 100k C significa 100.000 carbonos.

- 30 El contenido relativo de un grupo insaturado específico (x) se indica como la fracción o porcentaje de un grupo insaturado determinado con respecto a la cantidad total de grupos insaturados:

$$[U_x] = U_x/U_{total}$$

Referencias

- 35 he10a
He, Y., Qiu, X, y Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.
- busico05a
40 Busico, V. y otros. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

Ejemplos

- 45 Se produjo un polietileno de baja densidad mediante polimerización con radicales en un reactor tubular de alimentación frontal con tres zonas de reacción. El agente de transferencia de cadena utilizado fue propileno y aldehído propiónico. La presión en el reactor fue de entre 200 MPa y 250 MPa y las temperaturas máximas estaban en el intervalo de 250°C a 320°C.

- 50 La mezcla de iniciadores utilizada en todos los experimentos estaba compuesta por los siguientes iniciadores de radicales (la temperatura de vida media de 0,1 horas ($T_{1/2}$) proporcionada para cada iniciador de radicales). Los iniciadores se disolvieron en isododecano. El contenido de cada iniciador en cada zona de reacción se proporciona en la tabla 1, "Zona" en la tabla 1 significa zona de reacción.

- 55 Iniciador A ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 75°C-90°C en clorobenceno), iniciador B ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 80°C-95°C en clorobenceno), iniciador C ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 105°C-125°C en clorobenceno), iniciador D ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 125°C-140°C en clorobenceno), iniciador E ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 130°C-145°C en clorobenceno) e iniciador F ($T_{1/2}$ de 0,1 h a 155°C-175°C en clorobenceno).

Tabla 1

Iniciador	Zona 1 (% en peso)	Zona 2 (% en peso)	Zona 3 (% en peso)
A	4-6	0-1	0-1
B	4-6	0-1	0-1
C	5-7	3-5	20-40
D	1-3	5-7	0-2
E	3-5	5-7	0-2
F	2-4	4-6	0-2

Material A5 Ejemplo innovador

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 124°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 2. La polimerización produjo aproximadamente 9.890 kg de polímero/h.

Tabla 2

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	314
2	311
3	274

15 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 4,5 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

20 La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 917 kg/m³, según la norma ISO 1183.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 209.000 g/mol.

25 Material BEjemplo innovador

30 La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 134°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 3. La polimerización produjo aproximadamente 9.740 kg de polímero/h.

Tabla 3

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	314
2	310
3	273

35 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 4,9 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 917 kg/m³, según la norma ISO 1183.

- 5 El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 216.000 g/mol.

Material C

10 Ejemplo innovador

- La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 135°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 4. La polimerización produjo aproximadamente 9.380 kg de polímero/h.

Tabla 4

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	309
2	302
3	268

- 20 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 4,6 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

- 25 La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 918 kg/m³, según la norma ISO 1183.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 200.000 g/mol.

30 Material D

Ejemplo innovador

- 35 La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 134°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 5. La polimerización produjo aproximadamente 9.364 kg de polímero/h.

Tabla 5

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	316
2	307
3	268

- 40 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 5,3 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

- 45 La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 918 kg/m³, según la norma ISO 1183.

- 50 El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 237.000 g/mol.

Material EEjemplo innovador

- 5 La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 133°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 6. La polimerización produjo aproximadamente 9.193 kg de polímero/h.

10

Tabla 6

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	316
2	308
3	265

- 15 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 5,7 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 918 kg/m³, según la norma ISO 1183.

- 20 El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 203.000 g/mol.

Material FEjemplo innovador

- 25 La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 134°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 7. La polimerización produjo aproximadamente 8.625 kg de polímero/h.

30

Tabla 7

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	312
2	279
3	254

- 35 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, tenía un índice de fluidez de aproximadamente 5,4 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

- 40 La densidad del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de aproximadamente 919 kg/m³, según la norma ISO 1183.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero producido, es decir, el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue de 196.000 g/mol.

Material GEjemplo comparativo

- 50 La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 152°C. Se alimentó la mezcla de iniciadores en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 8. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte

frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. La polimerización produjo aproximadamente 8.960 kg de polímero/h.

Tabla 8

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	304
2	302
3	264

5 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado tenía un índice de fluidez de aproximadamente 4,0 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

10 La densidad del polímero producido fue de aproximadamente 920 kg/m³, según la norma ISO 1183.

El peso molecular promedio en peso Mw fue de 174.000 g/mol.

Material H

Ejemplo comparativo

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 134°C. Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir, la mezcla de reacción, a la parte frontal del reactor, es decir, a la primera zona de reacción del reactor. Se alimentó la mezcla de iniciadores a las tres zonas de reacción en cantidades, de manera que se alcanzaron las temperaturas máximas de la tabla 9. La polimerización produjo aproximadamente 9.265 kg de polímero/h.

Tabla 9

Zona de reacción	Temperatura máxima (°C)
1	307
2	311
3	258

25 Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado tenía un índice de fluidez de aproximadamente 3,0 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

La densidad del polímero producido fue de aproximadamente 918 kg/m³, según la norma ISO 1183.

30 El peso molecular promedio en peso Mw fue de 180.000 g/mol.

Material I

Ejemplo comparativo producido con técnicas convencionales.

35 Se produjo un polietileno de baja densidad mediante polimerización con radicales en un reactor tubular de alimentación frontal con tres zonas de reacción. Los agentes de transferencia de cadena utilizados fueron una mezcla de aldehído propiónico y propileno. La presión en el reactor fue de entre 220 MPa y 285 MPa y las temperaturas máximas estaban en el intervalo de 250°C a 315°C.

40 El cóctel de iniciadores utilizado estaba compuesto por los siguientes iniciadores de radicales (la temperatura de vida media de 0,1 horas (T_{1/2}) proporcionada para cada iniciador de radicales):

45 Iniciador AI (T_{1/2} de 0,1 h a 75°C-90°C en clorobenceno), iniciador BI (T_{1/2} de 0,1 h a 80°C-95°C en clorobenceno), iniciador CI (T_{1/2} de 0,1 h a 105°C-125°C en clorobenceno), iniciador DI (T_{1/2} de 0,1 h a 125°C-140°C en clorobenceno) e iniciador EI (T_{1/2} de 0,1 h a 155°C-175°C en clorobenceno).

Se utilizaron tres mezclas, una para cada zona de reacción, de peróxidos orgánicos disueltos en isododecano como iniciadores de radicales.

50 Zona 1 (iniciador AI, 20-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador BI, 15-25 kg/tonelada de mezcla, iniciador CI, 20-35

kg/tonelada de mezcla, iniciador DI, 15-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador EI, 10-40 kg/tonelada de mezcla)
 Zona 2 (iniciador AI, 15-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador BI, 15-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador CI, 15-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador DI, 15-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador EI, 20-40 kg/tonelada de mezcla)
 Zona 3 (iniciador AI, 0-20 kg/tonelada de mezcla, iniciador BI, 5-20 kg/tonelada de mezcla, iniciador CI, 0-20 kg/tonelada de mezcla, iniciador DI, 10-35 kg/tonelada de mezcla, iniciador EI, 10-40 kg/tonelada de mezcla)

Se alimentaron aproximadamente 27.000 kg/h de etileno a la parte frontal del reactor. La polimerización produjo aproximadamente 7.700 kg de polímero/h. El oxígeno activo añadido fue de 0,04 kg de oxígeno activo/tonelada de polietileno. Se añadió el agente de transferencia de cadena en cantidades, de manera que el polímero formado tenía un índice de fluidez de aproximadamente 5 g/10 min, según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

La densidad del polímero producido fue de aproximadamente 920 kg/m³, según la norma ISO 1183.

El material I se produjo con técnicas convencionales.

Tabla 10

Material	Oxígeno activo/tonelada de PE	Módulo de almacenamiento (G'(5kPa)) (Pa)	Temperatura de entrada a la zona 1 (°C)	MFR (2,16kg/l 0 min)	Mw (g/mol)	Contenido de vinilideno /100kC	Estrechamiento a 400 m/min (mm)	Mw/Mn
A	0,23	3570	124	4,5	209000	31	72	25,6
B	0,25	3500	134	4,9	216000	30	73	24,5
C	0,25	3350	135	4,6	200000	26	79	22,1
D	0,25	3470	134	5,3	237000	33	75	14,8
E	0,33	3480	133	5,7	203000	32	76	14,5
F	0,30	3280	134	5,4	196000	24	86	15,1
G	0,07	3100	152	4,0	174000	18	95	9,6
H	0,13	3525	134	3,0	180000	-	No se puede realizar a 400 m/min	21,1
I	0,04	2650	-	4,8		13	114	6,6

La capacidad de procesamiento se mejora con el aumento de la alimentación de oxígeno activo. Con una alimentación de oxígeno activo más elevada, el material producido en un reactor tubular tiene, de manera sorprendente, un equilibrio de adelgazamiento y estrechamiento similar al equilibrio de adelgazamiento y estrechamiento que se conoce a partir de materiales de recubrimiento por extrusión tradicionales producidos en reactor autoclave, véase la tabla 10.

El módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, del polietileno de baja densidad de la presente invención, por ejemplo, los materiales A a F, producido con una cantidad de oxígeno activo utilizado que es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente (véase el ejemplo I), es mayor que para los materiales G, H e I. El ejemplo I se produce con técnicas convencionales, es decir, se utiliza una cantidad convencional de oxígeno activo, véase la tabla 10. A partir de los ejemplos, véase la tabla 10 y la figura 1, también está claro que se reduce el estrechamiento mediante el aumento de G' (5 kPa).

Además, el contenido de vinilideno del material A es más elevado que en los otros ejemplos, es decir, los materiales B-H, producidos con temperaturas de entrada más elevadas. A partir de los ejemplos, véase la tabla 10 y la figura 2, también está claro que se reduce aún más el estrechamiento mediante G' aumentado (5 kPa) del material A.

Cuando se comparan las temperaturas máximas reales de los materiales A-H está claro que no es la temperatura máxima elevada la que está proporcionando las propiedades ventajosas, por ejemplo, el índice de elasticidad G' (5 kPa) aumentado, el contenido de vinilideno aumentado y una Mw/Mn aumentada, del material A. Esto muestra, de forma adicional, la importancia de una temperatura de entrada baja en la primera zona de reacción del reactor para obtener las propiedades ventajosas del material A.

Ejemplos de recubrimiento por extrusión

Prueba

- 5 Se realizaron procesos de recubrimiento por extrusión en una línea de recubrimiento por coextrusión Beloit. Tenía una boquilla EBR de Peter Cloeren y un bloque de alimentación de cinco capas. La anchura de la abertura de la boquilla de la línea fue de 850 mm-1.000 mm, la anchura máxima del sustrato es de 800 mm y la velocidad de línea se mantuvo a 100 m/min.
- 10 Se analizó el comportamiento del recubrimiento por extrusión de las composiciones de polímero, es decir, los materiales A a I.
- En la línea de recubrimiento anterior, se recubrió papel UG Kraft que tenía un peso base de 70 g/m^2 con una capa de una composición de polímero, según la presente invención, que tenía un peso base de 10 g/m^2 . La temperatura de la masa fundida de la composición de polímero, es decir, los materiales A a I, se fijó a 320°C .
- 15
- Se realizaron pruebas de adelgazamiento de los materiales A a I mediante el aumento por etapas de la velocidad de línea hasta producir la inestabilidad de la banda. El peso del recubrimiento (cantidad de polímero sobre el sustrato en g/m^2) se mantuvo a 10 g/m^2 . La inestabilidad de la banda se controló visualmente a través de la cantidad de oscilaciones de los bordes. Las muestras se marcaron en la banda recubierta a intervalos de 100 m/min, empezando a 100 m/min hasta que se produjo la inestabilidad de la banda. Se tomaron muestras de la bobina y se midieron posteriormente el estrechamiento y el peso del recubrimiento. El estrechamiento se define como la diferencia en la anchura de la abertura de la boquilla y la anchura del recubrimiento sobre el sustrato. El peso del recubrimiento se midió a partir de 5 posiciones a lo largo de la banda.
- 20
- 25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polietileno de baja densidad que tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es, como mínimo, de 4,4 g/10 min, un módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que es superior a 3.000 Pa y un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 24/100k C.
2. Polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1, en el que el polietileno de baja densidad se produce en un reactor tubular.
- 10 3. Polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1 o 2, en el que el polietileno de baja densidad tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn que es, como mínimo, de 14.
4. Polietileno de baja densidad, según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que el polietileno de baja densidad tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, de 28/100k C.
- 15 5. Composición que comprende el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en la que la composición, opcionalmente, puede ser útil en el recubrimiento por extrusión.
- 20 6. Composición, según la reivindicación 5, que puede comprender el polietileno de baja densidad en una cantidad del 5% al 40% en peso, en base al peso total de la composición, y puede comprender, además, como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, cuyo, como mínimo, un polímero de olefina se puede seleccionar entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.
- 25 7. Procedimiento para la producción del polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, en un reactor tubular mediante la polimerización iniciada por radicales a alta presión, en el que la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, en el que la cantidad de iniciadores de radicales utilizados, es decir, la cantidad de oxígeno activo utilizado es, como mínimo, 5 veces la cantidad utilizada convencionalmente, y, opcionalmente, en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 135°C o inferior, o, alternativamente, de 120°C a 135°C.
- 30 8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que se utiliza un cóctel de iniciadores de radicales, que está compuesto por los siguientes iniciadores de radicales, en los que se indica la temperatura de vida media de 0,1 horas (T_{1/2}) para cada iniciador de radical: iniciador A (T_{1/2} de 0,1 horas a 75°C-90°C en clorobenceno), iniciador B (T_{1/2} de 0,1 horas a 80°C-95°C en clorobenceno), iniciador C (T_{1/2} de 0,1 horas a 105°C-125°C en clorobenceno), iniciador D (T_{1/2} de 0,1 horas a 125°C-140°C en clorobenceno), iniciador E (T_{1/2} de 0,1 horas a 130°C-145°C en clorobenceno) e iniciador F (T_{1/2} de 0,1 horas a 155°C-175°C en clorobenceno).
- 35 9. Procedimiento para un procedimiento de recubrimiento por extrusión, cuyo procedimiento comprende recubrir por extrusión un sustrato plano mediante la extrusión del polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, o la composición, según la reivindicación 5 o 6, en un estado fundido a través de una boquilla plana sobre dicho sustrato, o un procedimiento para un procedimiento de laminación por extrusión que utiliza el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, o la composición, según la reivindicación 5 o 6.
- 40 10. Artículo, por ejemplo, un artículo por extrusión, por ejemplo, un artículo de recubrimiento por extrusión o un artículo de laminación por extrusión, un artículo por soplado de película, un artículo por fundición en película, un artículo por extrusión en hilos y cables, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por soplado o un artículo por extrusión en tubos, que comprende el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, o la composición, según la reivindicación 5 o 6.
- 45 50 11. Utilización de un polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, o utilización de una composición, según la reivindicación 5 o 6, en el recubrimiento por extrusión, la laminación por extrusión, el soplado de película, la fundición en película, la extrusión en hilos y cables, el moldeo por inyección, el moldeo por soplado o la extrusión en tubos.
- 55

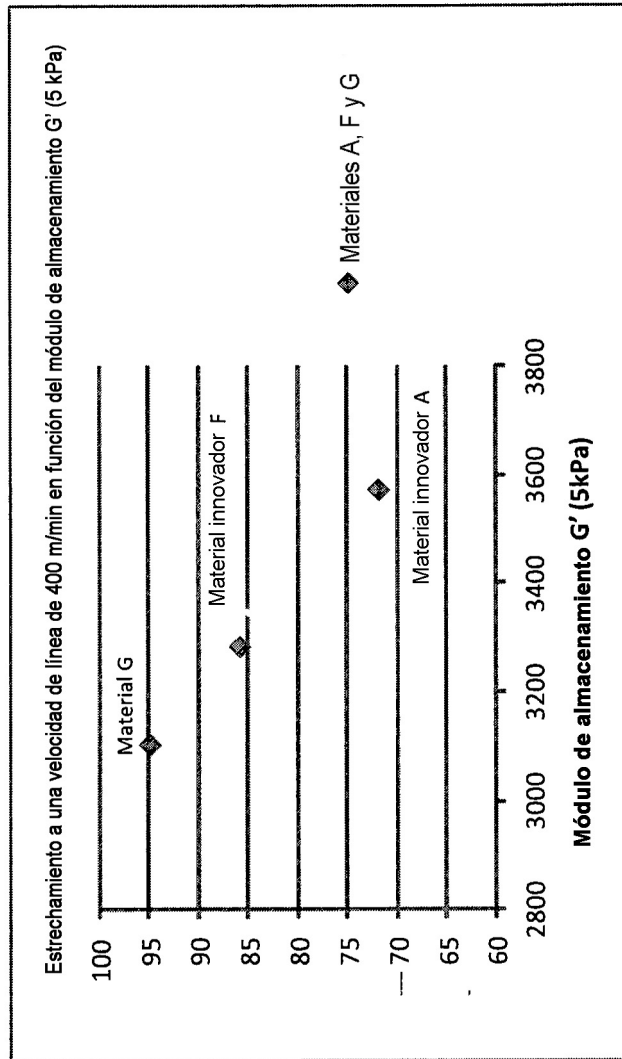


Fig 1

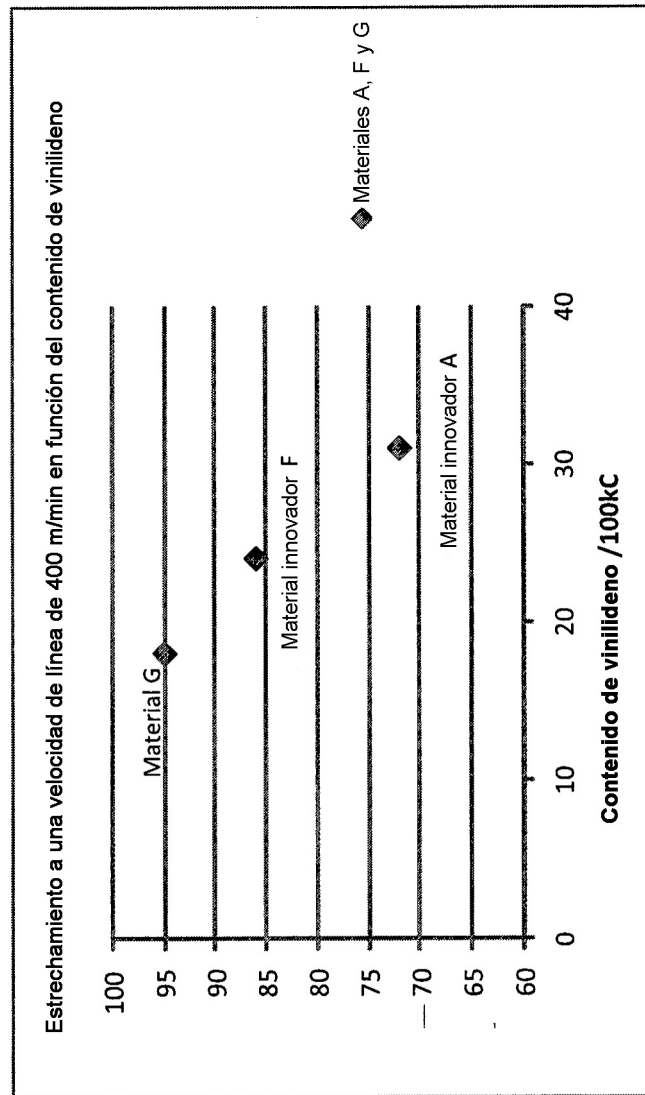


Fig 2