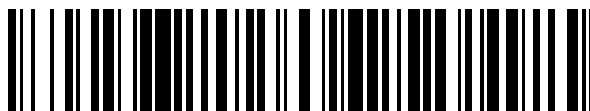


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 564**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2011 PCT/US2011/038347**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12166093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2011 E 11726552 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2714797**

54 Título: **Una composición de mezcla de polietileno que tiene acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRODIL, JASON;
COOPER, JAMES y
WIKER, NATHAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 564 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

Una composición de mezcla de polietileno que tiene acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de mezcla de polietileno que tiene una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión, y películas y/o capas de recubrimiento fabricadas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

- 10 Se conoce generalmente el uso de las composiciones de polietileno, tal como polietilenos lineales de baja densidad y polietilenos de alta densidad, en la fabricación de películas y/o capas de recubrimiento. Puede emplearse cualquier método convencional, tal como un proceso en fase gaseosa, un proceso en suspensión o un proceso en solución, para producir dichas composiciones de polietileno. Además, se puede emplear cualquier método convencional, como proceso de extrusión de película fundida, proceso de recubrimiento por extrusión, y/o proceso de laminación por extrusión para producir tales películas y/o capas de recubrimiento.

- 15 El documento US-B-07.078.467 describe un procedimiento de polimerización de olefinas que comprende combinar en una realización etileno y opcionalmente una o más α -olefinas con una composición catalítica en un reactor de polimerización continua a una presión de menos 10.000 kPa; en donde la composición catalítica comprende un hafnoceno; y aislar un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,930 a 0,975 g/cm³.

- 20 En el documento WO-A-2009/097222 se describe una composición de polietileno que comprende menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,907 a 0,975 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 1000 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos 2,5, una insaturación vinílica de menos de 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición.

Sin embargo, las composiciones de polietileno actualmente disponibles generan ciertos niveles de acumulación de rodillos de enfriamiento durante el proceso de extrusión. Dichas acumulaciones de rodillos de enfriamiento típicamente crean varios problemas de procesabilidad indeseables.

- 30 Por lo tanto, hay una necesidad de una composición de mezcla de polietileno que tenga un nivel de acumulación de rodillos de enfriamiento reducido durante el proceso de extrusión, por ejemplo proceso de recubrimiento por extrusión, proceso de laminación por extrusión, y/o proceso de extrusión de película fundida.

- 35 Se han empleado diversas técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalizadores para producir dichas composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión y/o producción de películas fundidas. Sin embargo, la composición de polietilenos actualmente disponible dificulta tales procesos, por ejemplo la acumulación de contaminantes en equipos de proceso tales como el rodillo de enfriamiento; Por lo tanto, requiere limpieza del equipo.

- 40 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de la composición de polietilenos adecuados para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión y/o producción de películas fundidas, todavía existe una necesidad de una mejor procesabilidad, por ejemplo una la acumulación de contaminantes reducida en el equipo Partes tales como el rodillo de enfriamiento

- 45 Se han empleado diversas técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalizadores para producir dichas composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión y/o producción de películas fundidas. Sin embargo, las composiciones de polietileno actualmente disponibles dificultan tales procesos, por ejemplo la acumulación de contaminantes en equipos de proceso tales como el rodillo de enfriamiento; requiriendo así limpieza del equipo.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de las composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión y/o producción de películas fundidas, todavía existe una necesidad de una mejor procesabilidad, por ejemplo una acumulación de contaminantes reducida en las piezas del equipo tales como el rodillo de enfriamiento.

- 50 **Compendio de la invención**

La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno que tiene a una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión, y películas y/o capas de recubrimiento fabricadas a partir de la misma.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno que tiene una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión que comprende: (a) de 60 a 95 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal 1, que comprende; menos que o igual a 100 por ciento en peso de la unidades derivadas de etileno; menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,975 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) según lo determinado por cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 50 g/10 minutos, e insaturación vinílica (medida de acuerdo a ASTM D-6248-98) en el intervalo de menos que 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal en donde dicha composición de polietileno lineal es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos; (b) de 5 a 40 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,4 a 10; en donde la composición de mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,920 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 30 g/10 minutos y en donde dicha composición de mezcla de polietileno produce menos que 0,06 gramos de contaminación, medida de acuerdo a un Ensayo de Deposición; en donde todas las densidades son medida de acuerdo a ASTM-D 792-03, Procedimiento B, en isopropanol, y todos los índices de fusión se miden a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo a ASTM D-1238-03.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo que comprende (a) uno o más sustratos; y (b) una o más capas de recubrimiento o capas laminadas asociadas con una o más superficies de dicho uno o más sustratos, en donde dicha una o más capas de recubrimiento o capas laminadas comprenden la composición de mezcla de polietileno, como se describe más arriba.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película que comprende la composición de mezcla de polietileno, como se describe más arriba.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo que comprende (a) uno o más sustratos; y (b) una o más capas de recubrimiento o capas laminadas asociadas con una o más superficies de dicho uno o más sustratos, en donde dicha una o más capas de recubrimiento o capas laminadas comprenden la composición de mezcla de polietileno, como se describe más arriba.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,960 g/cm³ y/o un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 15 a 40 g/10 minutos.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el LDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,930 g/cm³ y/o un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,4 a 5 g/10 minutos.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal has menos que 2 picos en una curva de cantidad eluida-temperatura de elución determinados por Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) procedimiento a igual a o superior a 30°C., en donde se excluye el pico de purga que está debajo de 30°C.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal está sustancialmente libre de ramificación de cadena larga.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal comprende menos que 100 partes en peso de a catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de la composición de polietileno.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno, una película y un artículo fabricados a partir de la misma, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal es el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio a través de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de etapa única.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona un artículo, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el artículo se obtiene a través del proceso de recubrimiento por extrusión o proceso de laminación por extrusión.

5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película, en conformidad con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la película se obtiene a través de proceso de extrusión de película fundida.

Breve descripción de los dibujos

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

10 **Fig. 1** es un gráfico que ilustra la relación entre Masa (dWf/dt) y Temperatura ($^{\circ}C$) de la composición de polietileno lineal A, según lo determinado por CEF;

Fig. 2 es un gráfico que ilustra la relación entre Masa (dWf/dt) y Temperatura ($^{\circ}C$) de la composición de polietileno lineal AI, según lo determinado por CEF; y

Fig. 3 es un gráfico que ilustra la relación entre Masa (dWf/dt) y Temperatura ($^{\circ}C$) de la composición de polietileno lineal A2, según lo determinado por CEF.

15 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno que tiene a una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión, y películas y/o capas de recubrimiento fabricados a partir de la misma.

20 En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno que tiene a una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión que comprende: (a) de 60 a 95 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal, como se describe con más detalle a continuación, que comprende menos que o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno, y menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,975 g/cm^3 , una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 50 g/10 minutos, una insaturación vinílica en el intervalo de menos que 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal; (b) de 5 a 40 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad (LDPE), como se describe con más detalle a continuación, que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm^3 , y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,4 a 10; en donde la composición de mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,960 g/cm^3 y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 30 g/10 minutos .

Componente de la composición de polietileno lineal

35 La composición de polietileno lineal, como se utiliza en la presente memoria, incluye composiciones de polietileno lineal de baja densidad así como composiciones de polietileno de alta densidad. Dichas composiciones de polietileno lineal están sustancialmente libres de cualquier ramificación de cadena larga, y preferentemente, la composición de polietileno lineal está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una composición de polietileno lineal preferentemente sustituida con menos que 0,1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales, y más preferentemente, menos que 0,01 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

40 El término (co)polimerización, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo uno o más comonómeros de α -olefina. De ese modo, el término (co)polimerización se refiere a la polimerización de etileno y la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, por ejemplo uno o más comonómeros de α -olefina.

45 La composición de mezcla de polietileno comprende de 60 a 95 por ciento en peso de la composición de polietileno lineal, en base al peso total de la composición de mezcla de polietileno; por ejemplo, de 70 a 95 por ciento en peso; o como alternativa, de 80 a 95 por ciento en peso.

50 La composición de polietileno lineal de acuerdo a la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,975, por ejemplo, de 0,917 a 0,960; o como alternativa, de 0,940 a 0,960; o como alternativa, de 0,950 a 0,960; o como alternativa, de 0,917 a 0,940. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,917 a 0,975 g/cm^3 están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,917, 0,919, 0,923, 0,928, o 0,936 g/cm^3 hasta un límite superior de 0,940, 0,943, 0,947, 0,954, 0,959, 0,965, 0,972, o 0,975 g/cm^3 .

La composición de polietileno lineal de acuerdo a la presente invención has una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida de acuerdo al método de GPC convencional) en el intervalo de 1,70 a 3,62. Todos los valores

individuales y subintervalos de 1,70 a 3,62 están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,70, 1,80, 1,90, 2,10, 2,30, 2,50, 2,70, 2,90, 3,10, 3,30, o 3,50 hasta un límite superior de 2,95, 3,15, 3,35, 3,55, 3,60, o 3,62. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,60; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,55; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,35; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 3,15; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,95; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,75; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,55; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,35; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 2,15; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 1,95; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,70 a 1,85.

La composición de polietileno lineal de acuerdo a la presente invención tiene un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 50 g/10 minutos; por ejemplo de 2 a 30 g/10 minutos; o como alternativa de 2 a 40 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 2 a 50 g/10 minutos están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser de un límite inferior de 2, 3, 5, 10, 20, 30, o 40 g/10 minutos, hasta un límite superior de 10, 20, 30, 40, o 50 g/10 minutos.

La composición de polietileno lineal de acuerdo a la presente invención has a peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 15.000 a 100.000 daltons. Todos los valores individuales y subintervalos de 15.000 a 100.000 daltons están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular promedio en peso (M_w) puede ser de un límite inferior de 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 34.000, 40.000, 50.000, 60.000, 70.000, 80.000, 90.000, o 95.000 daltons hasta un límite superior de 20.000, 25.000, 30.000, 33.000, 40.000, 50.000, 60.000, 70.000, 80.000, 90.000, 95.000, 100.000.

La composición de polietileno lineal puede tener distribución de peso molecular (M_z/M_w) (medida de acuerdo al método de GPC convencional) en el intervalo de menos que 5. Todos los valores individuales y subintervalos de menos que 5 están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 4,5; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 4; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 3,5; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 3,0; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,8; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,6; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,5; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,4; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,3; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una distribución de peso molecular (M_z/M_w) en el intervalo de menos que 2,2,

La composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal. Todos los valores individuales y subintervalos de menos que 0,1 están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,08 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,04 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,02 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,01 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal.

La composición de polietileno lineal puede comprender menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos que 15 por ciento en peso están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede comprender menos que 12 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender menos que 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno lineal

puede comprender menos que 8 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender menos que 5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender menos que 3 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender menos que 1 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α -olefina incluyen, pero no se limitan a propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los uno o más comonómeros de α -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo constituido por propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo constituido por 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de polietileno lineal puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 85 por ciento en peso están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede comprender al menos 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender al menos 95 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender al menos 97 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender al menos 99 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

La composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal. Todos los valores individuales y subintervalos de menos que o igual a 100 ppm están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 6 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 1.5 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 1 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 0.75 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal; o como alternativa, la composición de polietileno lineal además puede comprender menos que o igual a 0.5 partes en peso de residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal. Los residuos de hafnio restantes del catalizador de metaloceno a base de hafnio en la composición de polietileno lineal pueden medirse por fluorescencia de rayos x (XRF), que se calibra con los estándares de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,95 cm (3/8 de pulgada) para la medición de rayos X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tales como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un procedimiento adecuado para determinar residuos metálicos presentes en la composición de polietileno lineal. En una realización, la composición de polietileno lineal no tiene sustancialmente contenido de cromo, zirconio o titanio, es decir, está presente nada o sólo lo que sería considerado por los expertos en la técnica, cantidades trazas de estos metales, tales como, por ejemplo, menos que 0,001 ppm.

La composición de polietileno lineal tiene menos que 2 picos en una curva de cantidad eluida-temperatura de elución determinados por Fraccionamiento por el procedimiento Elución y Cristalización (CEF) a igual a o superior a 30°C., en donde se excluye el pico de purga que está debajo de 30°C. Como alternativa, la composición de polietileno lineal tiene solamente 1 pico o menos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinado por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a igual a o superior a 30°C., en donde se excluye el pico de purga que está debajo de 30°C. Como alternativa, la composición de polietileno lineal tiene solamente 1 pico en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinado por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a igual a o superior a 30°C., en donde se excluye el pico de

purga que está debajo de 30°C. Además, los artefactos generados debido al ruido instrumental a cada lado de un pico no se consideran como picos.

La composición de polietileno lineal además puede comprender componentes adicionales tal como otros polímeros y/o aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores de color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores de UV, nucleadores y combinaciones de los mismos. La composición inventiva de polietileno puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal que incluye dichos aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0 a 10 por ciento en peso están incluidos y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal incluyendo tales aditivos; como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal que incluye dichos aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal incluyendo tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal incluyendo tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal incluyendo tales aditivos; o como alternativa, la composición de polietileno lineal puede comprender de 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno lineal que incluye dichos aditivos.

En una realización, la composición de polietileno lineal está libre de cualquier agente catalizador tal como estearato de calcio, estearato de zinc, óxido de zinc. La presencia de tales agentes neutralizante catalítico puede depositarse sobre los rodillos en el proceso de película fundida, proceso de recubrimiento por extrusión, proceso de película soplada u otros procedimientos de fabricación de polímeros.

Puede emplearse cualquier reacción convencional de (co)polimerización de etileno para producir dichas composiciones de polietileno lineal. Dichas reacciones convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase líquida, y combinaciones de los mismos utilizando uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucles, reactores de tanques agitados, reactores por lotes en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos. Como alternativa, dichas composiciones de polietileno lineal pueden producirse en un reactor de alta presión a través de un sistema catalítico de coordinación. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal puede producirse a través del proceso de polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa simple; sin embargo, la producción de dichas composiciones de polietileno lineal no se limita al proceso de polimerización en fase gaseosa, y puede emplearse cualquiera de los procesos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos. Preferentemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continua que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, se combinan una o más corrientes de alimentación, y el gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonomeros, por ejemplo una o más α -olefinas, se hace fluir o circular continuamente a través de el reactor de polimerización mediante cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonomeros, por ejemplo una o más α -olefinas, puede ser alimentado a través de una placa distribuidora para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continua.

En la producción, un sistema catalizador de metaloceno a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como se describe más adelante en más detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases inertes y/o líquidos, por ejemplo N_2 , isopentano, y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, por ejemplo amina de estearil etoxilada o diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos, se alimentan continuamente en un reactor, por ejemplo un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga, y/o compresores de reciclado. La temperatura en el reactor está típicamente en el intervalo de 70 a 115°C, preferentemente de 75 a 110°C, más preferentemente de 75 a 100°C, y la presión está en el intervalo de 1,52 MPa a 3,04 MPa (15 a 30 atm), preferentemente 1,72 MPa a 2,63 MPa (17 a 26 atm). Una placa distribuidora en la parte inferior del lecho de polímero proporciona un flujo uniforme de la corriente de monómero, comonomero y gases inertes que fluye hacia arriba. También se puede proporcionar un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas de comonomero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo así que el polímero granular se separe de los gases ascendentes. Los gases sin reaccionar se enfrían a continuación para eliminar el calor de polimerización, se vuelven a comprimir y luego se reciclan al fondo del reactor. Una vez que se eliminan los hidrocarburos residuales y la resina se transporta bajo N_2 a un depósito de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de reacciones catalizadas residuales con O_2 antes de exponer la composición de polietileno lineal a oxígeno. La composición de polietileno lineal puede entonces transferirse a un extrusor para ser granulada. Tales técnicas de granulación son generalmente conocidas. La composición de

polietileno lineal puede además ser filtrada por fusión. Después del proceso de fusión en el extrusor, la composición fundida se hace pasar a través de uno o más tamices activos, colocadas en serie de más de una, donde cada tamiz activo tiene un tamaño de retención de micrómetro de $2\ \mu\text{m}$ a $400\ \mu\text{m}$ (2 a 4×10^2 (2 a 3×10^{-5} m)), y preferentemente de $2\ \mu\text{m}$ a $300\ \mu\text{m}$ (2 a 3×10^2 m), y más preferentemente de $2\ \mu\text{m}$ a $70\ \mu\text{m}$ (2 a 7×10^1 m), con un flujo de masa de $1,0$ a $20\ \text{kg/s/m}^2$ (5 a 100 libra/hora/pulgada²). Este tamizado de fusión adicional se describe en la Patente Estadounidense No. 6.485.662.

En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y partículas de la composición catalizadora fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos modificadores y polimerizables en forma de alimentación de reposición y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Preferentemente, el alimento de reposición incluye monómero polimerizable, más preferentemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, y puede incluir también agentes de condensación como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, la Patente Estadounidense No. 4.543.399, Patente Estadounidense No. 5.405.922, y Patente Estadounidense No. 5.462.999.

El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente, preferentemente de partículas de polietileno, según lo generado por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área en sección transversal. Por tanto, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferentemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad mínima del flujo. Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no es superior a $1,5\ \text{m/seg.}$ y usualmente es suficiente no más que $0,23\ \text{m/s}$ ($0,76$ pies/s).

En general, la relación altura/diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de $2:1$ a $5:1$. El intervalo, por supuesto, puede variar en proporciones mayores o menores y depende de la capacidad de producción deseada. El área en sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicada por el área en sección transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interior mayor que la zona de reacción, y puede tener forma cónicamente ahusada. Como sugiere su nombre, la zona de reducción de velocidad disminuye la velocidad del gas debido al incremento en el área transversal. Esta reducción en la velocidad del gas hace caer las partículas arrastradas dentro del lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que sale de la sobrecarga del reactor es la corriente de gas de reciclado.

La corriente de reciclado se comprime en un compresor y después se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor en la que se elimina calor antes de que la corriente vuelva al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser del tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para reducir la temperatura de la corriente de gas de ciclo en etapas. También es posible situar el compresor corriente abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después de enfriar, la corriente de reciclado se devuelve al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferentemente, la corriente de reciclado se devuelve al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa distribuidora de gas. Un deflector de gas se instala preferentemente en la entrada al reactor para evitar que las partículas de polímero contenidas se asienten y se aglomeren generando una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en el fondo del reactor para facilitar transiciones fáciles entre los procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y los que no lo hacen y viceversa. Dichos deflectores se describen en la Patente Estadounidense No. 4.933.149 y la Patente Estadounidense No. 6.627.713.

El sistema catalizador a base de hafnio usado en el lecho fluidizado se almacena preferentemente para el servicio en un depósito bajo una capa de un gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema catalizador a base de hafnio puede añadirse al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y mediante cualquier medio adecuado, y se añade preferentemente al sistema de reacción directamente al lecho fluidizado o corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más alejado hacia abajo en relación con el flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador es alimentado al lecho o línea de reciclado desde un dispensador. El sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferentemente, el sistema catalizador a base de hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con partículas de polímero. La inyección del sistema catalizador a base de hafnio en un punto por encima de la placa de distribución facilita el funcionamiento de un reactor de polimerización de lecho fluidizado.

Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de diversas formas incluyendo, pero no limitándose a, inyección directa a través de una boquilla dentro del lecho o línea de gas de ciclo. Los monómeros

también pueden pulverizarse sobre la parte superior del lecho a través de una boquilla colocada por encima del lecho, lo que puede ayudar a eliminar algún arrastre de finos por la corriente de gas del ciclo.

El fluido de reposición puede ser alimentado al lecho a través de una línea separada al reactor. La composición de la corriente de reposición se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado y la composición de la corriente de reposición se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente estacionaria dentro de la zona de reacción. El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición de la corriente de reciclado para mantener las proporciones de los componentes de la corriente de alimentación. Dicho equipo está comercialmente disponible en una amplia variedad de fuentes. El analizador de gases está típicamente posicionado para recibir el gas desde un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

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

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

En la descarga del producto polimérico particulado del reactor, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Existen numerosas formas conocidas por la técnica para conseguir esta separación. Los sistemas de descarga del producto que se pueden emplear alternativamente se describen y reivindican en la Patente Estadounidense. 4.621.952. Un sistema de este tipo emplea típicamente al menos un par de tanques (en paralelo) que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase de gas separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación hasta un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

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

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

Con el fin de mantener una productividad adecuada del catalizador en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial de o mayor que 1100 kPa (160 psia) o 1300 kPa (190 psia), o 1380 kPa (200 psia), o 1450 kPa (210 psia), o 1515 kPa (220 psia).

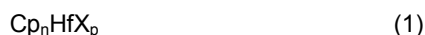
El comonomero, por ejemplo uno o más comonomeros de α -olefina, si está presente en el reactor de polimerización, está presente en cualquier nivel que logre la incorporación porcentual en peso deseada del comonomero al polietileno acabado. Esto se expresa como una relación molar de comonomero y etileno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

El hidrógeno gaseoso también puede añadirse a el/los reactor/es de polimerización para controlar las propiedades finales (por ejemplo, I_{21} y/o I_2) de la composición inventiva de polietileno. En una realización, la relación de hidrógeno y monómero de etileno total (ppm H_2 /mol % C_2) en la corriente de gas en circulación está en un intervalo de 0 a 60:1 en una realización; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1

(25) en otra realización; de 7:1 (7) a 22:1 (22).

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

El sistema catalizador a base de hafnio, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más de comonomeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema catalizador a base de hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de hafnio del tipo mono-, bis- o tris-ciclopentadienilo. En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobal a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobal a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopentafenantrenilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a] acenaftileno, 7H-dibenzofluorenilo, indeno [1,2-9] antraeno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H₄Ind") y sus versiones sustituidas. En una realización, el componente hafnoceno es un bis- ciclopentadienilhafnoceno sin puente y sus versiones sustituidas. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienilhafnocenos no sustituidos con puente y sin puente, y bis-indenil hafnocenos no sustituidos sin puente y con puente. El término "no sustituido", como se utiliza en la presente memoria, significa que sólo hay grupos de hidruro unidos a los anillos y ningún otro grupo. Preferentemente, el hafnoceno útil en la presente invención puede ser representado por la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



en donde n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo enlazado al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C1 a C10 y alqueniilos C2 a C12; y en donde cuando n es 2, cada Cp puede estar unido entre sí a través de un grupo puente A seleccionado del grupo que consiste en alquilenos C1 a C5, oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos e siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquilenos C1 a C5 incluye grupos puente de etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); un ejemplo de un grupo puente de alquilamina incluye metilamida ($-(\text{CH}_3)\text{N}-$); un ejemplo de un grupo puente de silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo ($-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$); y un ejemplo de un grupo puente siloxil-hidrocarburo incluye ($-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-$). En una realización particular, el componente de hafnoceno está representado por la fórmula (1), en donde n es 2 y p es 1 ó 2.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo referenciado posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados de tales grupos como radicales halógenos tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C1 a C10, grupos alqueniilo C2 a C10, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquilo y dialquilcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos. Más preferentemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención se puede representar por la fórmula:



en donde cada Cp es un ligando ciclopentadienilo y cada uno está unido al hafnio; cada R se selecciona independientemente entre hidruros y alquilos C1 a C10, preferentemente hidruros y alquilos C1 a C5; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C1 a C10 y alqueniilos C2 a C12, y más preferentemente X se selecciona del grupo que consiste en haluros, alquilenos C2 a C6 y alquilos C1 a C6, y lo más preferentemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C1 a C5 y alquilenos C2 a C6. En una realización más preferida, el hafnoceno está representado por la fórmula (2) anterior, en donde al menos un grupo R es un alquilo como se ha definido anteriormente, preferentemente un alquilo C1 a C5, y los otros son hidruros. En una realización más preferida, cada Cp se sustituye independientemente con uno dos tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, e isómeros de los mismos.

En una realización, El sistema catalizador a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno además puede comprender un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para soportar composiciones catalíticas; Por ejemplo un óxido inorgánico; o como alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, óxido de titanio, zirconia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede ser modificado químicamente o físicamente, tal como mediante procedimientos de fluoración, calcinación u otros procedimientos conocidos en la técnica. En una realización el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño de partícula promedio según lo determinado por análisis de Malvern de 1 a 60 nm; o como alternativa, 10 a 40 nm.

5 El sistema catalítico a base de hafnoceno además puede comprender un activador. Cualquier activador adecuado conocido para activar componentes catalizadores hacia la polimerización de olefinas puede ser adecuado. En una realización, el activador es un alumoxano; como alternativa metalumoxano tal como lo descrito por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3 (2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano puede ser preferentemente co-soportado sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio y hafnio (Al: Hf) que varía de 80: 1 a 200: 1, más preferentemente de 90: 1 a 140: 1.

Tales sistemas catalizadores a base de hafnio se describen adicionalmente en detalle en la Patente Estadounidense No. 6.242.545 y en la Patente Estadounidense No. 7.078.467.

Componente de la composición de polietileno de baja densidad

10 La composición de mezcla de polietileno además comprende de 5 a 40 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad; por ejemplo, de 5 a 30 por ciento en peso; o como alternativa, de 5 a 20 por ciento en peso. Dichas composiciones de polietileno de baja densidad están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company.

15 Una composición de polietileno de baja densidad apropiada para la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³; para muestras, de 0,917 a 0,930 g/cm³. Adicionalmente, la composición de polietileno de baja densidad apropiada para la presente invención tiene un índice de fusión (I₂) en el intervalo de 0,4 a 10 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,4 a 5 g/10 minutos.

Composición de mezcla de polietileno

20 La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,960 g/cm³; por ejemplo, de 0,917 a 0,920 g/cm³; o como alternativa, de 0,940 a 0,960 g/cm³. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención tiene un índice de fusión (I₂) en el intervalo de 2 a 30 g/10 minutos; o como alternativa, de 5 a 20 g/10 minutos; o como alternativa, de 5 a 15 g/10 minutos.

25 La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención proporciona una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión; mejorando así procesabilidad de fabricación del artículo. Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno de la presente invención produce menos que 0,07 gramos de contaminación, medida de acuerdo a la Ensayo de Deposición, que se describe más adelante; por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno de la presente invención produce menos que 0,06 gramos de contaminación, medida de acuerdo a la Ensayo de Deposición; o como alternativa, la composición de mezcla de polietileno de la presente invención produce menos que 0,05 gramos de contaminación, medida de acuerdo a la Ensayo de Deposición; o como alternativa, la composición de mezcla de polietileno de la presente invención produce menos que 0,01 gramos de contaminación, medida de acuerdo a la Ensayo de Deposición.

Aplicaciones de uso final

La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención es apropiada para el proceso de recubrimiento por extrusión, proceso de laminación por extrusión, y proceso de extrusión de película fundida.

35 En el proceso de recubrimiento por extrusión, la composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención se funde a través de, por ejemplo un extrusor y la composición de mezcla de polietileno fundida se aplica a un sustrato en movimiento tal como papel, cartón, lámina, u otras películas poliméricas; produciendo así un sustrato o artículo recubierto.

40 En el proceso de laminación por extrusión, la composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la presente invención se funde a través de, por ejemplo una extrusora, y la composición de mezcla de polietileno fundida se aplica a al menos 2 sustratos en movimiento que deben ser encolados junto con la composición de mezcla de polietileno fundida.

45 Tanto en el recubrimiento por extrusión como en los procesos de laminación por extrusión, se presiona/n la/s banda/s desplazable/s entre un rodillo cargado a presión y un rodillo de enfriamiento para el enfriamiento rápido de la composición de mezcla de polietileno fundida. Es el trabajo de la línea de recubrimiento por extrusión aplicar esta película fundida como una capa uniforme libre de gel para producir un sustrato sin arrugas. La acumulación de rodillos de enfriamiento para la laminación por extrusión es típicamente un problema si la banda de polímero fundido es más ancha que los sustratos (conocido como recubrimiento), lo que tiene el potencial de contaminación en los bordes.

50 En el proceso de extrusión de película fundida, se extruye una película delgada a través de una ranura sobre un rodillo giratorio refrigerado, altamente pulido, donde se enfría de un lado. La velocidad del rodillo controla la relación de estiramiento y el espesor final de la película. La película se envía entonces a un segundo rodillo para enfriar el otro lado. Finalmente pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla sobre un rodillo.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que las composiciones inventivas de mezcla de polietileno poseen acumulaciones de rodillos de enfriamiento mejoradas durante el proceso de extrusión.

5 Ejemplos inventivos

Preparación del componente catalizador

El componente de hafnoceno se puede preparar mediante técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede añadir HfCl_4 (1,00 equivalentes) a éter a -30°C . a -50°C . y agitar para dar una suspensión blanca. La suspensión se puede volver a enfriar hasta -30°C a -50°C , y luego añadir en porciones propilciclopentadienuro de litio (2,00 equivalentes). La reacción se volverá de color marrón claro y se volverá espesa con un sólido suspendido al añadir el propilciclopentadienuro de litio. La reacción entonces se puede dejar calentar lentamente a temperatura ambiente y agitar durante 10 a 20 horas. La mezcla marrón resultante se puede filtrar para dar un sólido marrón y una solución de color amarillo pajizo. El sólido se puede lavar entonces con éter como se conoce en la técnica, y las soluciones de éter combinadas se concentran a vacío para dar una suspensión blanca fría. El producto sólido blancuzco se aísla entonces por filtración y se seca al vacío, con rendimientos de 70 a 95%.

Preparación de la composición catalizadora

Las composiciones catalizadoras deben fabricarse a una relación molar de Al/Hf de 80: 1 a 130: 1 y la carga de hafnio sobre el catalizador acabado debe ser de 0,6 a 0,8% en peso de Hf usando el siguiente procedimiento general. El metilaluminoxano (MAO) en tolueno debe añadirse a un recipiente limpio y seco y agitarse a 50 a 80 rpm y a una temperatura en el intervalo de 16 a 38°C (60 a 100°F). Se puede añadir entonces tolueno adicional mientras se agita. El hafnoceno puede entonces disolverse en una cantidad de tolueno y colocarse en el recipiente con el MAO. La mezcla de metaloceno/MAO puede entonces ser agitada durante 30 minutos a 2 horas. A continuación, se puede añadir una cantidad apropiada de sílice (tamaño medio de partícula de 22 a 28 μm , deshidratado a 600°C) y se agita durante otra hora o más. El líquido se puede decantar entonces y la composición catalizadora se puede secar a temperatura elevada bajo nitrógeno en flujo mientras se agita.

Proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno lineal

Componente para la composición inventiva de mezcla de polietileno 1

El componente de la composición de polietileno lineal A, un copolímero de etileno/1-hexeno, se produjo en conformidad con el siguiente procedimiento general. La composición catalizadora comprendía un dicloruro de bis (n-propilciclopentadienil) hafnio soportado con sílice con metalumoxano, siendo la relación de Al: Hf de 80: 1 a 130: 1. La composición catalizadora se inyectó en seco en un reactor de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado. Más particularmente, se llevó a cabo la polimerización en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa de 336,5 -419,3 mm de diámetro ID que funcionaba a una presión total de aproximadamente 2068 a 2586 kPa. El peso del lecho del reactor era 41-91 kg. Se hizo pasar gas fluidizante a través del lecho a una velocidad de 0,49 a 0,762 m por segundo. El gas de fluidización que salía del lecho entraba en una zona de desprendimiento de resina situada en la parte superior del reactor. El gas de fluidización entró luego en un bucle de reciclado y se hizo pasar a través de un compresor de gas de ciclo y un intercambiador de calor enfriado por agua. La temperatura del agua del lado de la envoltura se ajustó para mantener la temperatura de reacción hasta el valor especificado. Etileno, hidrógeno, 1-hexeno y nitrógeno se alimentaron al bucle de gas de ciclo justo corriente arriba del compresor en cantidades suficientes para mantener las concentraciones de gas deseadas. Las concentraciones de gas se midieron mediante un analizador de fracción de vapor en línea. El producto (las partículas de polietileno de la invención) se retiró del reactor en modo discontinuo a un recipiente de purga antes de transferirse a un depósito de producto. El catalizador residual y el activador en la resina se desactivaron en el tambor de producto con una purga de nitrógeno húmedo. El catalizador se alimentó al lecho del reactor a través de un tubo de inyección de acero inoxidable a una velocidad suficiente para mantener la velocidad de producción de polímero deseada. El proceso de polimerización se realizó de acuerdo a las condiciones del proceso reportadas en la Tabla I. Los resultados del CEF para la composición de polietileno lineal se muestran en la Tabla IV y se muestran en la Figura 1.

Proceso de polimerización para preparar la composición de polietileno lineal

Componentes para la composición comparativa de mezcla de polietilenos 1 y 2

Los componentes de la composición de polietileno lineal A1 y A2, copolímeros de etileno/1-hexeno, se prepararon a través del sistema catalizador Ziegler Natta de acuerdo al proceso generalmente descrito anteriormente para la producción del componente de la composición de polietileno lineal A, basado en las condiciones del proceso que se presentan en la Tabla I. La Tabla II-III resumen las propiedades de las composiciones de polietileno lineal A1 y A2. Los resultados del CEF para composiciones de polietileno lineal A1 y A2 se informan en la Tabla IV, y se muestran en las Figuras 2 y 3, respectivamente.

Composición inventiva de mezcla de polietileno 1

5 La composición inventiva de mezcla de polietileno 1 comprende 85 por ciento en peso del componente de la composición de polietileno lineal A, como se describe más arriba, en base al peso total de la composición inventiva de mezcla de polietileno 1, y 15 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad B, en base al peso total de la composición inventiva de mezcla de polietileno 1. Las propiedades del componente de la composición de polietileno lineal A, y la composición de polietileno de baja densidad B se informan en la Tabla II. Las propiedades de la composición inventiva de mezcla de polietileno 1 se informan en la Tabla III.

Composiciones comparativas de mezcla de polietileno 1 y 2

10 La composición comparativa de mezcla de polietileno 1 comprende 85 por ciento en peso del componente de la composición de polietileno lineal A1, como se describe más arriba, en base al peso total de la composición comparativa de mezcla de polietileno 1, y 15 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad B1, en base al peso total de la composición comparativa de mezcla de polietileno 1. Las propiedades del componente de la composición de polietileno lineal A1, y la composición de polietileno de baja densidad B1 se informan en la Tabla II. Las propiedades de la composición comparativa de mezcla de polietileno 1 se informan en la Tabla III.

15 La composición comparativa de mezcla de polietileno 2 comprende 70 por ciento en peso del componente de la composición de polietileno lineal A2, como se describe más arriba, en base al peso total de la composición comparativa de mezcla de polietileno 2, y 30 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad B2, en base al peso total de la composición comparativa de mezcla de polietileno 2. Las propiedades del componente de la composición de polietileno lineal A2, y la composición de polietileno de baja densidad B2 se informan en la Tabla II. Las propiedades de la composición comparativa de mezcla de polietileno 2 se informan en la Tabla III.

Proceso de producción de película

La película inventiva 1 y las películas comparativas 1-2 se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento.

25 La película inventiva 1 comprende la composición inventiva de mezcla de polietileno 1; la película comparativa 1 comprende la composición comparativa de mezcla de polietileno 1; y

La película comparativa 2 comprende la composición comparativa de mezcla de polietileno 2.

30 La película inventiva 1 y las películas comparativas 1-2 se fabricaron en una línea de película de fusión de coextrusión de Egan Davis Standard de 5 capas. La línea de laminación consta de tres extrusores de Egan Davis Standard L/D 30: 1 de 6,35 cm (2-1/2") y dos 5,08 cm (2") que se refrigeran por aire. Todos los extrusores tienen tornillos de tipo trabajo moderado DSB (Davis Standard Barrier). Un microprocesador CMR 2000 monitorea y controla las operaciones. El proceso de extrusión es monitoreado por transductores de presión situados antes y después de la placa de interrupción, así como cuatro zonas de calentamiento en cada barril, cada una en el adaptador y el bloque y dos zonas en el troquel. El microprocesador también rastrea las RPM del extrusor, % de FLA, HP, tasa, velocidad de línea, % de arrastre, temperaturas del rodillo de enfriamiento primario y secundario, desviación de calibre, relación de capa, velocidad/RPM y temperatura de fusión para cada extrusor.

35 Las especificaciones del equipo incluyen un bloque de alimentación plano dual de 5 capas Cloeren y un troquel 5.1 autocalibración Epich II de 91,4 cm (36") Cloeren. El rodillo de enfriamiento primario tiene un acabado mate y es de 101,6 cm (40") O.D. X 101,6 cm (40") de largo con un acabado superficial de 30-40 RMS para una mejora en las características de liberación. El rodillo de enfriamiento secundario es de 50,8 cm (20") O.D. X 101,6 cm (40") de largo con una superficie de 2-4 RMS para una mejora en el seguimiento de la banda. El rodillo de enfriamiento primario y secundario tienen agua enfriada que circula a través de los mismos para proporcionar temple. Hay un sensor de calibre NDC Beta para el espesor de calibre y control del calibre automático si es necesario. La velocidad se mide por cinco tolvas de pesaje de Barron con celdas de carga en cada tolva para el control gravimétrico. Las muestras se terminan en la bobina de bobinado viento central y estación de corte. La velocidad de producción máxima para la línea es de 272 kg (600 libras) por hora y la velocidad máxima de la línea es de 274 metros (900 pies) por minuto.

La película inventiva 1 y las películas comparativas 1-2 se fabricaron en base a las siguientes condiciones:

Temperatura de fusión = 288°C (550°F)

50 Perfil de temperatura (B1 149°C (300°F); B2 246°C (475°F), B3-5 288°C (550°F), Tamiz 288°C (550°F), adaptador 288°C 550°F), troquel todas las zonas 288°C (550°F)) Velocidad de línea = 91,4 m (300 pies/min)

Tasa de producción = 250-272 kg/h (550 - 600 libras/hora)

Temperatura del rodillo de enfriamiento = 32°C (90°F)

Temperatura del rodillo de laminación = 21°C (70°F)

Cuchilla de aire = 15,2 cm (6 ") de H₂O

Caja de vacío = Desactivada

Espacio de troquel = 0,51-0,64 mm (20-25 mil)

5 Estas condiciones fueron elegidas para producir la cantidad máxima de tensión de corte al procesar para producir cantidades elevadas de deposición de rodillo de enfriamiento.

La deposición para cada producción de película se determinó de acuerdo al proceso de Ensayo de Deposición descrito a continuación, y los resultados se informaron en la Tabla V.

Procedimientos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

10 La densidad (g/cm³) fue medida de acuerdo a ASTM-D 792-03, Procedimiento B, en isopropanol. Las muestras se midieron en 1 hora de moldeo después de acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 minutos para lograr el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión de acuerdo con
15 ASTM D-4703-00 Anexo A con un período inicial de calentamiento de 5 minutos a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min según el Procedimiento C. La muestra se enfrió a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta "enfriar al tacto".

El índice de fusión (I₂) se midió a 190°C con una carga de 2,16 kg de acuerdo a ASTM D-1238-03.

El índice de fusión (I₁₀) se midió a 190°C con una carga de 10,0 kg de acuerdo a ASTM D-1238-03.

20 El peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) se determinaron de acuerdo con métodos conocidos en la técnica usando GPC de triple detector, como se describe más adelante en este documento.

25 La distribución de pesos moleculares de los polímeros de etileno se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de permeación en gel a alta temperatura 150°C Waters (Millford, MA), equipado con un Detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, MA) Modelo 2040. El ángulo de 15° del detector de dispersión de luz se utilizó para
30 fines de cálculo. La recopilación de datos se realizó utilizando el software Viscotek TriSEC versión 3 y un Administrador de datos Viscotek de 4 canales DM400. El sistema se equipó con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimiento de la cinta transportadora se hizo funcionar a 140°C y el compartimento de la columna se hizo funcionar a 150°C. Las columnas utilizadas fueron cuatro columnas de 13 μm Shodex HT 806M 300 mm, y una columna de 12 μm Shodex HT803M 150 mm,. El disolvente usado fue 1,2,4
35 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían 200 μg/g de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente fueron rociadas con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección utilizado fue de 200 microlitros, y la tasa de flujo fue de 0,67 mililitros/min.

35 La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 estándares de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular, con pesos moleculares que oscilaban entre 580 y 8.400.000 g/mol, que se disponían en 6 mezclas de cóctel con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolventes para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol y 0,05
40 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de estándares estrechos fueron ejecutadas primero, y en orden de disminución del componente de peso molecular más alto, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico del estándar de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621
45 (1968)):

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

50 donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. El enfoque sistemático para la determinación de los desplazamientos de múltiples detectores se realizó de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey et al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Chpt 12, (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Chpt 13, (1992)), optimizando los resultados del registro de detector dual del poliestireno ancho Dow 1683 respecto de los resultados de calibración de columna de estándar estrecho a partir de la curva de calibración de estándares estrechos usando software interno. Los datos del peso molecular para la determinación del desplazamiento se obtuvieron de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, BH, J.Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., De Polymer Solutions Elsevier, Oxford, NY (1987)). La

concentración total inyectada utilizada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir de la zona de índice de refracción de la muestra y la calibración del detector de índice de refracción a partir de un homopolímero lineal de polietileno de 115.000 g / mol de peso molecular, que se midió en referencia al estándar de homopolímero de polietileno NIST 1475. Se supusieron concentraciones cromatográficas lo suficientemente bajas como para eliminar el direccionamiento de los efectos de los coeficientes del segundo Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular). Los cálculos de peso molecular se realizaron utilizando software interno. El cálculo del peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio z se hicieron de acuerdo con las siguientes ecuaciones, suponiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción en peso. La señal de refractómetro respecto del valor basal puede ser sustituida directamente por la fracción de peso en las siguientes ecuaciones. Obsérvese que el peso molecular puede ser de la curva de calibración convencional o del peso molecular absoluto de la relación de dispersión de luz y refractómetro. Una estimación mejorada del peso molecular promedio z, la señal de dispersión de luz respecto del valor basal puede sustituirse por el producto del peso molecular peso en peso y la fracción en peso en la siguiente ecuación (2):

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{1}{M_n} &= \frac{\sum_i w f_i}{\sum_i (w f_i / M_i)} & \text{b) } \frac{1}{M_w} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i)}{\sum_i w f_i} \\ \text{c) } \frac{1}{M_z} &= \frac{\sum_i (w f_i * M_i^2)}{\sum_i (w f_i * M_i)} \quad (2) \end{aligned}$$

Las insaturaciones vinílicas se midieron de acuerdo a ASTM D-6248-98. Las insaturaciones trans se midieron de acuerdo a ASTM D-6248-98. Los grupos metilo se determinaron de acuerdo a ASTM D-2238-92. Los grupos vinilideno se determinaron de acuerdo a ASTM D-3124-98.

Ensayo de Deposición

La Ensayo de Deposición se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

(A) Muestreo:

Para recoger una muestra de deposición del rodillo de enfriamiento se usó un bloque de lijado de caucho con un trozo de tela de algodón negro. En primer lugar el rodillo de enfriamiento se limpió ampliamente con limpiador de vidrio, así como el rodillo de deposición. El rodillo de deposición está hecho de caucho que cuando se acopla puede retirar los depósitos de la deposición del rodillo de enfriamiento. El rodillo de deposición para este experimento se acopla sólo para limpiar el rodillo de enfriamiento. Después de que el rodillo de enfriamiento esté limpio, el rodillo de deposición se desacopla. Es una práctica común en la industria sin embargo, hacer funcionar con el rodillo de deposición acoplado para reducir la acumulación de deposición y alargar el tiempo de funcionamiento. Después de que el rodillo de enfriamiento se ha limpiado y las condiciones del proceso están alineadas, se utilizó el muestreo después de 3 horas de funcionamiento. Un paño 100% de algodón de 30,5 cm por 30,5 cm (12 pulgadas por 12 pulgadas) se monta sobre la superficie de un bloque de lijado que mide aproximadamente 10,2 cm por 25,4 cm (4 pulgadas por 10 pulgadas). El paño montado se presiona entonces firmemente contra el rodillo de enfriamiento giratorio con la longitud de 25,4 cm (10 pulgadas) en la posición horizontal y se mueve constantemente de lado a lado a lo largo del ancho de 101,6 cm (40 pulgadas) del rodillo de enfriamiento donde la banda fundida ha provocado contaminación en el rodillo. El rodillo de enfriamiento de 101,6 cm (40 pulgadas) de diámetro gira constantemente durante el período de recolección de 1 minuto mientras la película se mueve a 91,4 metros (300 pies) por minuto. El paño se pesa antes y después del ensayo dando como resultado datos de contaminación producida; y

(B) Ensayos

Para cuantificar la cantidad de deposición observada durante el procesamiento, se pesó el paño usado para la extracción de muestras en una balanza de cuatro decimales Mettler AE-200 antes y después del muestreo.

Procedimiento CEF

El análisis de distribución de comonomero se realiza con Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, Macromol, Symp. 257, 71-79 (2007)). Como disolvente se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT). La preparación de la muestra se realiza con un muestreador automático a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. La tasa de flujo durante la cristalización es de 0,052 ml/min. La tasa de flujo durante la elución es de 0,50 ml/min. Los

ES 2 640 564 T3

5 datos se recogen en un punto de datos/segundo. La columna de CEF es empaqueta por Dow Chemical Company con perlas de vidrio a $125 \mu\text{m} \pm 6\%$ (productos MO-SCI Specialty) con tubo de acero inoxidable de 1/8 de pulgada. Las perlas de vidrio son lavadas con ácido por MO-SCI Specialty con la solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia estándar NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosane (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de manera que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una temperatura pico a $101,0^\circ\text{C}$, y Eicosane tenga una temperatura máxima de $30,0^\circ\text{C}$. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, $>97,0\%$, 1 mg/ml). Se consigue una separación basal de hexacontano y polietileno NIST 1475a. El área de hexacontano (de $35,0$ a $67,0^\circ\text{C}$) respecto del área de NIST 1475a de $67,0$ a $110,0^\circ\text{C}$ es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de $35,0^\circ\text{C}$ es $<1,8\%$ en peso. La resolución de columna CEF se define en la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura pico de Hexacontano}}$$

$$\text{Media} - \text{altura ancho de NIST 1475a} + \text{media} - \text{altura ancho de Hexacontano}$$

15 Donde la resolución de columna es 6,0.

Tabla I

Medición	Unidades	Composición PE lineal A	Composición de PE lineal A1	Composición de PE lineal A2
Temperatura del reactor	$^\circ\text{C}$	85	95	95
Isopentano %	% mol	10	9	9
Presión parcial de etileno	MPa (psia)	1,33 (190)	0,81 (115)	0,81 (115)
Relación molar C6/C2	Sin unidades	0,0017	0,021	0,021
Concentración de vapor de hidrógeno	ppm	374	241500	241500
Cantidad de aditivo de continuidad en resina	ppm(p)	8,5	0	0
Cantidad de Hf en resina	ppm(p)	0,9	0	0
Cantidad de Al en resina	ppm(p)	16	125	125
Cantidad de Ti en resina	ppm(p)	0	3,5	3,5

Tabla II

Medición	Unidades	Composición de PE lineal A	LDPE B	Composición de PE lineal A1	LDPE B1	Composición de PE lineal A2	LDPE B2
Densidad	g/cm	0,955	0,918	0,955	0,918	0,955	0,918
I_2	g/10 min	25	0,47	22	0,47	22	2,3
GPC Convencional							
Mn	g/mol	14.723	21.360	11.903	21.360	11.903	14.520
Mw	g/mol	47.667	243.310	54.776	243.310	54.776	168.740
Mz	g/mol	103.947	854.500	180.512	854.500	180.512	647.300
Mw/Mn	Sin unidades	4,60	11,39	4,6	11,39	4,6	11,62
GPC absoluta							
Mn absoluto	g/mol	13.842	25.319	11.995	25.319	53.341	15.964
Mw absoluto	-	43.859	908.600	53.341	908.600	177.921	489.110
Mz(absoluto)	g/mol	93.063	4.669.500	177.921	4.669.500	3,34	3.189.900
Mz(abs./Mw(abs))	Sin unidades	2,12	5,14	3,34	5,14		6,52
Insaturaciones							
metilos	por 1000 C's	2,22		3,13		3,13	
trans	por 1000 C's	0,0355		0		0	
vinilos	por 1000 C's	0,0021		0,0755		0,0755	
vinilideno	Por 1000 C's	0,00292		0,00391		0,00391	

Tabla III

Medición	Unidades	Composición inventiva de la mezcla de PE 1	Composición comparativa de la mezcla de PE 1	Composición comparativa de la mezcla de PE 2
Densidad	g/cm ³	0,949	0,949	0,945
I ₂	g/10 min	14,6	11,8	11,04
I ₁₀ / I ₂	g/10 min	6,7	7,0	
GPC Convencional				
Mn	g/mol	16.841	11.710	12.220
Mw	g/mol	76.805	82.730	92.930
Mz	g/mol	394.120	460.600	484.400
Mw/Mn	Sin unidades	4,6	7,1	7,6
Mz/Mw	Sin unidades	5,1	5,6	5,2
GPC Absoluta				
Mn absoluto	g/mol	18.051	12.679	12.989
Mw absoluto	g/mol	180.340	194.470	232.450
Mz(absoluto)	g/mol	3.036.303	3.5400.000	3.060.600
Mz(abs)/Mw(abs)	Sin unidades	16,8	18,2	13,17
Insaturaciones				
metilos	por 1000 C's	5,39	5,39	8,00
trans	por 1000 C's	0,0378	0	0,004
vinilos	por 1000 C's	0,0055	0,0727	0,0517
Vinilideno	Por 1000 C's	0,0446	0,0336	0,0665

Tabla IV

	Intervalo de temperatura de cada zona (°C)			Temperatura pico de cada zona (°C)			% en peso de cada zona		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3
PE lineal A	27,31 a 31,97	32,02 a 91,98	92,02 a 107,98	29,57	91,98	98,90	0,01	0,07	0,92
PE lineal A1	27,31 a 31,99	32,04 a 91,99	92,02 a 107,98	29,52	91,99	99,92	0,01	0,17	0,82
PE lineal A2	27,31 a 31,99	32,04 a 91,99	92,02 a 107,98	29,52	91,99	99,92	0,01	0,17	0,82

Tabla V

	Deposición (2)
Película inventiva 1	0,0070
Película inventiva 1	0,1673
Película comparativa 2	0,0963

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de polietileno que tiene una acumulación de rodillos de enfriamiento reducida durante el proceso de extrusión que comprende:
- (a) de 60 a 95 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal que comprende:
- 5 menos que o igual a 100 por ciento en peso de la unidades derivadas de etileno;
- menos que 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina; en donde dicha composición de polietileno lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,975 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) según lo determinado por cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 1,70 a 3,62, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 50 g/10 minutos, y insaturación vinílica (medida de acuerdo a ASTM D-6248-98) en el intervalo de menos que 0,06 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal en donde dicha composición de polietileno lineal es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos;
- 10 (b) de 5 a 40 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm³, y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,4 a 10;
- 15 en donde la composición de mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,920 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 2 a 30 g/10 minutos y en donde dicha composición de mezcla de polietileno produce menos que 0,06 gramos de contaminación, medida de acuerdo a un Ensayo de Deposición; en donde todas las densidades se miden de acuerdo a ASTM-D 792-03, Procedimiento B, en isopropanol, y todos los índices de fusión se miden a 190°C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo a ASTM D-1238-03.
- 20 2. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno lineal tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,960 g/cm³ o un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 15 a 40 g/10 minutos.
3. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicho LDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,930 g/cm³ o un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,4 a 5 g/10 minutos.
- 25 4. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno lineal tiene menos que 2 picos en una curva de cantidad eluida-temperatura de elución determinados por el procedimiento de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) a igual a o superior a 30°C., en donde se excluye el pico de purga que está debajo de 30°C.
- 30 5. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno lineal es sustituida con menos que 0,1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.
6. La composición de mezcla de polietileno de acuerdo a la reivindicación 1, en donde dicha composición de polietileno lineal comprende menos que 100 partes en peso de a catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de dicha composición de polietileno lineal.
- 35 7. La composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1, en donde dicha composición de mezcla de polietileno lineal es el producto de reacción de (co)polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de a catalizador de metaloceno a base de hafnio a través de un proceso de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de etapa única.
8. Un artículo que comprende:
- uno o más sustratos;
- 40 una o más capas de recubrimiento o capas laminadas asociadas con una o más superficies de dicho uno o más sustratos, en donde dicha una o más capas de recubrimiento o capas laminadas comprenden la composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
9. El artículo de la reivindicación 8, en donde dicho artículo se obtiene a través del proceso de recubrimiento por extrusión o proceso de laminación por extrusión.

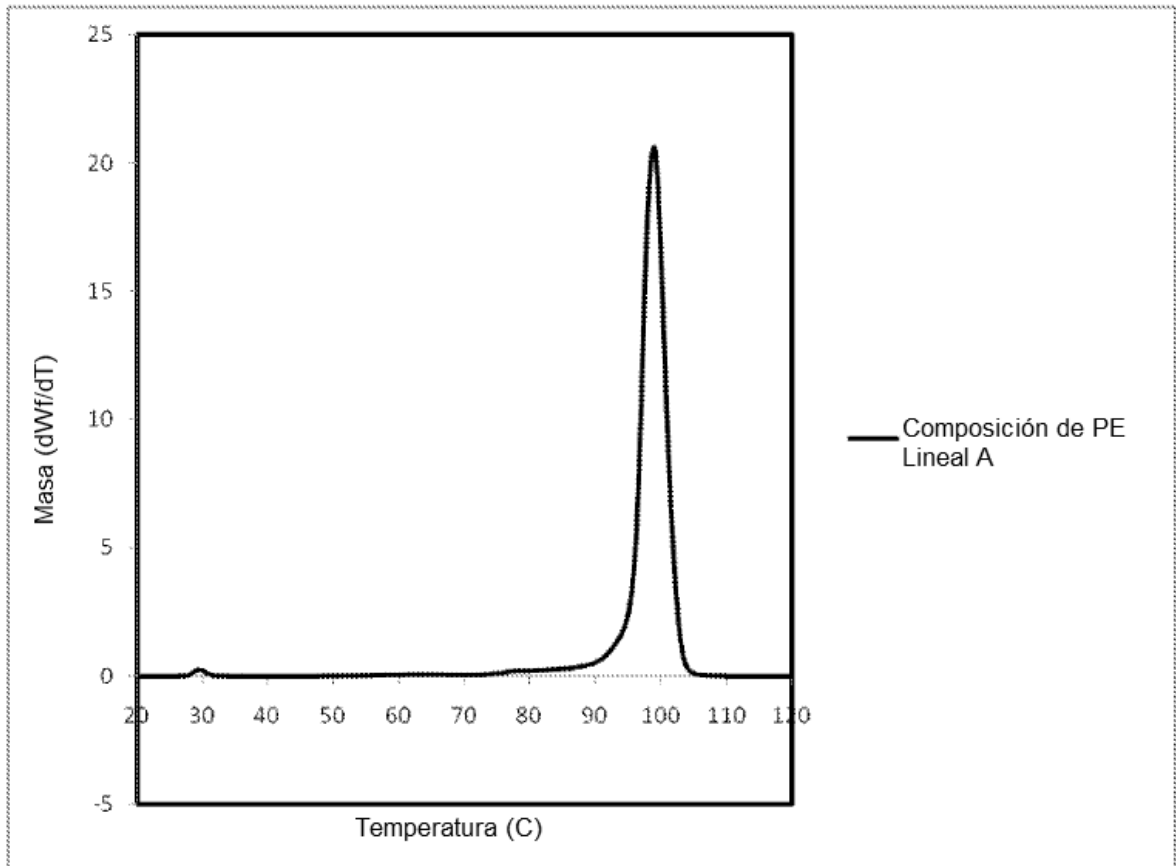


Figura 1

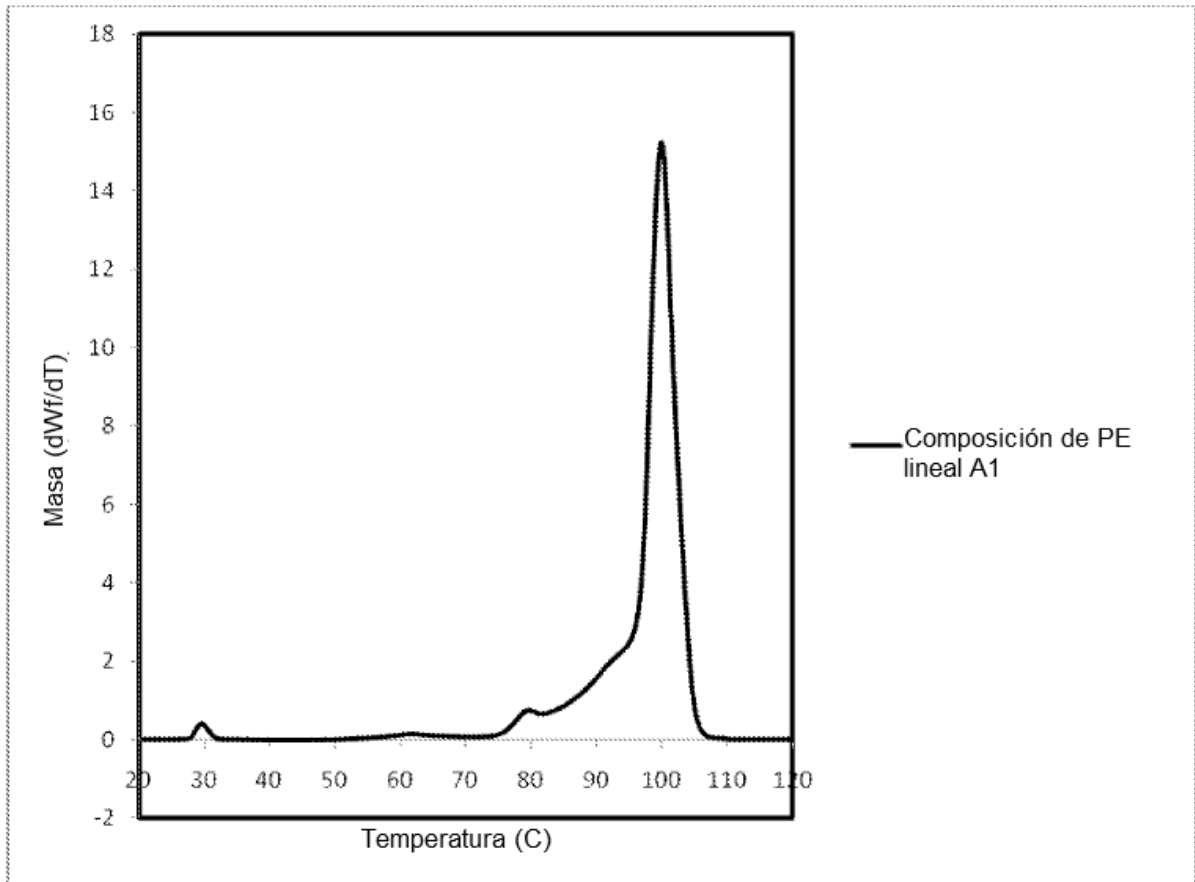


Figura 2

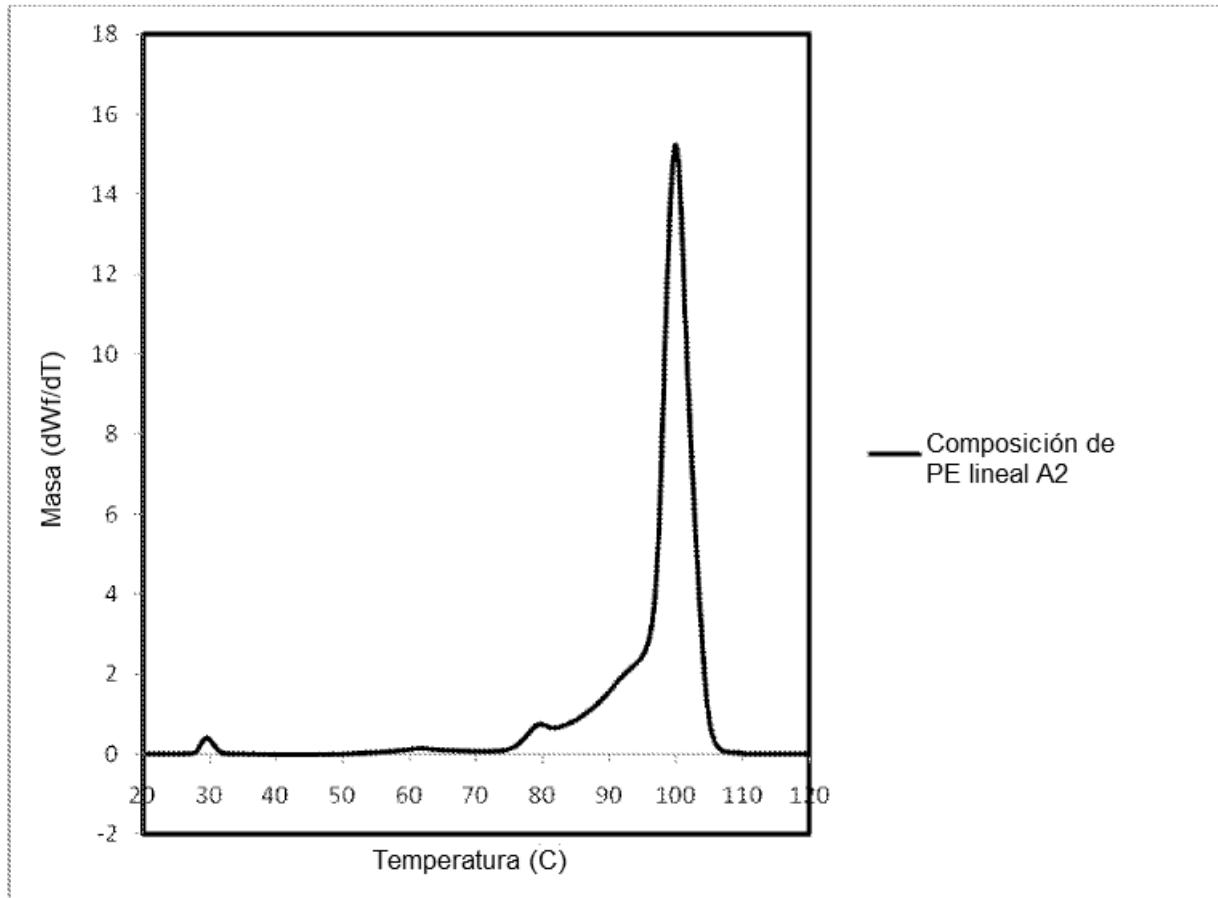


Figura 3