

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 174**

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/EP2012/005072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.12.2013 WO13178242**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12798614 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2855538**

54 Título: **Polietileno de baja densidad para recubrimiento por extrusión**

30 Prioridad:

31.05.2012 EP 12170203

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

15.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 642 174 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

Polietileno de baja densidad para recubrimiento por extrusión

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un nuevo polietileno de baja densidad, composiciones, un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, un polietileno de baja densidad que puede obtenerse mediante el proceso, un procedimiento de polimerización continua de etileno para introducir vinilideno en un polietileno de baja densidad, un procedimiento para un proceso de recubrimiento por extrusión o un proceso de laminación por extrusión, un artículo, por ejemplo un artículo de extrusión, un artículo de laminación por extrusión, artículo de soplado de película, artículo de moldeo de película, artículo de extrusión en alambre y cable, artículo de moldeo por inyección, artículo de moldeo por soplado o artículo de extrusión en tubo y, utilización en recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión, soplado de película, moldeo de película, extrusión en alambre y cable, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión en tubo.

Antecedentes de la invención

El polietileno de baja densidad (LDPE), es decir un polietileno con un intervalo de densidad de 910-940 kg/m³, es un importante polímero termoplástico y es de utilización práctica en muchas aplicaciones industriales. El polietileno de baja densidad convencional se produce mediante un proceso a alta presión a una temperatura elevada mediante polimerización por radicales libres. Un autoclave y reactores tubulares son los dos tipos de reactores de alta presión que se utilizan principalmente para producir polietileno de baja densidad.

Además, en un recubrimiento por extrusión una película fina de masa fundida de polímero se extruye a través de una hilera plana y se presiona sobre un sustrato en movimiento. El recubrimiento por extrusión se describe, entre otros, en el documento Vieweg, Schley y Schwarz: Kunststoff Handbuch, Volumen 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 metálica. La velocidad de la línea en equipo moderno puede estar, a menudo, por encima de 300 m/min o por encima de 350 m/min.

Una velocidad de la línea superior establece requisitos exigentes para el material. Especialmente la resonancia de estirado es un problema que se plantea a menudo con polímeros lineales, tales como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polipropileno (PP). Al comienzo de la resonancia de estirado se producen grandes oscilaciones en el flujo de la masa fundida de polímero a través de la hilera. En consecuencia, el recubrimiento se vuelve no uniforme. La resonancia de estirado se debe al comportamiento de "adelgazamiento por tensión" de los polímeros lineales, donde la viscosidad de elongación disminuye al aumentar la tasa de deformación por tracción. Por otro lado, polímeros altamente ramificados como polietileno de baja densidad exhiben endurecimiento por deformación, donde la viscosidad de elongación aumenta al aumentar la tasa de deformación por tracción.

Las dos variables más importantes que definen la capacidad de procesamiento de un polímero utilizado para recubrimiento por extrusión son su adelgazamiento ("draw-down") (DD) y estrechamiento ("neck-in") (NI). El valor de adelgazamiento debe ser lo más alto posible con el fin de obtener una capa de recubrimiento lo más fina posible y de permitir una velocidad de producción elevada. Al mismo tiempo es deseable tener polímeros con un valor de estrechamiento bajo. Esto causa, ante todo, una cobertura más amplia del sustrato, pero también menos necesidades de recortar la parte externa del sustrato recubierto. Esto último está relacionado con un fenómeno que da bordes más gruesos de la película fundida, ("edge-bead"). Al aumentar el estrechamiento este engrosamiento aumentará y una parte más grande del polímero y el sustrato debe ser recortada. Además la estabilidad de la banda a velocidades de la línea elevadas es crítica para obtener superficies recubiertas por extrusión con peso de recubrimiento uniforme.

Tradicionalmente, los materiales de autoclave, en el presente documento los polietilenos de baja densidad producidos en un reactor de autoclave agitado, tienen capacidad de procesamiento superior para un recubrimiento por extrusión junto con propiedades del producto final satisfactorias. Los materiales de autoclave muestran una cola de peso molecular elevado pronunciada 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, hasta ahora no han mostrado, debido al flujo de pistón en el reactor, dicha cola de peso molecular elevado pronunciada, que se encuentra habitualmente en materiales producidos en reactores de autoclave. Por lo tanto, los materiales tubulares no han mostrado hasta ahora un buen equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento. Especialmente, el estrechamiento será alto con un material tubular y la estabilidad de la banda también será más baja. Con el fin de tener un equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento y una estabilidad de la banda ventajosos a velocidades de la 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 de autoclave se están quedando obsoletas, y que en el mundo no se están

construyendo muchos nuevos reactores de autoclave, existe una necesidad de 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 satisfecho los requisitos establecidos para la capacidad de procesamiento. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevas estructuras poliméricas a partir de un reactor tubular con propiedades ventajosas para satisfacer los requisitos de adelgazamiento y estrechamiento y estabilidad de la banda. El documento EP 2 123 707 da a conocer composiciones poliméricas que se utilizarán en procesos de recubrimiento por extrusión.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un polietileno de baja densidad que tiene una distribución de pesos moleculares M_w/M_n que es 14,8 o menos, un módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.000 Pa, un peso molecular promedio en peso (M_w) que está entre 192.000 y 250.000 g/mol, y tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es mayor que 3,0 g/10 min.

El polietileno de baja densidad de la presente invención se produce en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales, donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 132°C. Seleccionando la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor en la polimerización se pudo producir, sorprendentemente, un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas.

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

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

La primera zona de reacción se define como la parte del reactor que llega desde la posición en el reactor, donde la mezcla de reacción entra en contacto en primer lugar con la mezcla iniciadora en la primera entrada de mezcla iniciadora, hasta la posición en el reactor de la segunda entrada de mezcla iniciadora.

En la técnica se conocen procedimientos para determinar la temperatura de una mezcla de reacción en un reactor tubular. Habitualmente, la temperatura de una mezcla de reacción se mide dentro del recipiente, que contiene la mezcla de reacción, a una distancia hasta las paredes de los recipientes de 2 cm o más. Una sonda, tal como un termopar, puede utilizarse para medir la temperatura. En el caso donde el recipiente es un objeto circular, tal como un tubo, la temperatura se mide habitualmente dentro del recipiente a una distancia de las paredes del recipiente, como mínimo, de 1/10 del diámetro interno del recipiente. Tal como se apreciará fácilmente, la distancia máxima hasta las paredes de un recipiente circular es 1/2 del diámetro interno del recipiente. Preferentemente, la distancia máxima hasta las paredes de un recipiente circular, donde debe medirse la temperatura, debe ser 1/3, o menos, del diámetro interno del recipiente.

Mediante la selección de la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor los presentes inventores, sorprendentemente, pudieron producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene inesperadamente, un peso molecular promedio en peso (M_w) muy alto y, simultáneamente, un índice de fluidez (MFR) elevado. Por lo tanto, el peso molecular promedio en peso (M_w) del polietileno de baja densidad de la presente invención es muy alto en comparación con polietilenos de baja densidad disponibles en el mercado que tienen un índice de fluidez (MFR) similar y se producen en reactores tubulares, véase la tabla 7 y la figura 4.

Además, el módulo de almacenamiento G' , medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, también ha mostrado ser generalmente más elevado para el polietileno de baja densidad de la presente invención que para materiales tubulares estándar (polietilenos de baja densidad) producidos con técnicas convencionales. Tal como se ha afirmado anteriormente en los antecedentes, un material tubular debe tener un módulo de almacenamiento G' elevado, medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, con el fin de tener un equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento y una estabilidad de la banda ventajosos a velocidades de la línea elevadas.

El nuevo polietileno de baja densidad de la presente invención exhibe propiedades de capacidad de procesamiento ventajosas, por ejemplo propiedades de recubrimiento por extrusión mejoradas y/o propiedades de laminación por extrusión mejoradas, en comparación con un material tubular normal. Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención puede estar incluido en materiales útiles como modificador de la resistencia en estado fundido. Los polietilenos lineales sin ramificaciones de cadena larga tienen, para algunas aplicaciones, resistencia en estado fundido insuficiente, LDPE altamente ramificados se añaden entonces habitualmente para aumentar la resistencia en estado fundido. Tradicionalmente, se utilizan materiales de autoclave, pero el nuevo polietileno de baja densidad de la presente invención, de origen en un reactor tubular, también puede utilizarse sorprendentemente como

modificador de la resistencia en estado fundido.

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

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

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn que es 14,8 o menos.

Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso. Mw y Mn se determinan según procedimientos conocidos en la técnica de la cromatografía de permeación en gel (CPG). Para materiales ramificados, el peso molecular promedio se determina con ayuda de dispersión de la luz, dado que la estructura ramificada no se eluye según el peso molecular como para materiales lineales.

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

El polietileno de baja densidad de la presente invención, que se produce a baja temperatura de entrada, tiene un peso molecular muy alto (Mw). El Mn no debe ser demasiado bajo (es decir no por debajo de 10.000 para un material con Mw 150.000 - 250.000) dado que, entonces, contendrá una cantidad muy grande de material de bajo peso molecular. Este material de bajo peso molecular causará niveles aumentados de humo durante la extrusión y también niveles aumentados de extraíbles con hexano en el artículo terminado. Esto se muestra mediante el peso molecular promedio en peso más elevado en comparación con materiales producidos con una temperatura de entrada más elevada (véase la tabla 7). El aumento del Mw parece ser mucho más dependiente de la temperatura de entrada en lugar de, por ejemplo, temperaturas máximas elevadas (véase las tablas 2 a 6). La parte de alto peso molecular de la matriz del polietileno de baja densidad tiene una cantidad significativa de ramificaciones de longitud significativa, permitiendo de este modo que todo el sistema prolongue una deformación mecánica superior. El nivel de ramificación de cadena larga y corta puede correlacionarse directamente con la densidad del polietileno de baja densidad, por lo tanto para sistemas de densidad global decreciente, el nivel de ramificación aumenta. El razonamiento detrás de las capacidades de deformación mecánica de dicho sistema se debe al amplio nivel de enmarañamientos presentes. Dado que se espera que las cadenas poliméricas de alto peso molecular sean relativamente largas y dado que se espera que el nivel de ramificación de cadena larga sea significativo, se puede suponer que las cadenas de alto peso molecular alojarán las ramificaciones más grandes. Dado que estas ramificaciones también son bastante largas, un nivel significativo de enmarañamiento entre fragmentos (segmentos) de las mismas o diferentes cadenas estará presente. Se sabe que estos enmarañamientos inducen resistencia a la deformación mecánica aumentada en un polímero, y cuanto más largos y más densos son, más aumentan el efecto global. El razonamiento para dicha resistencia tiene que ver con la movilidad de los fragmentos de polímero ubicado en cualquier lado del punto de enmarañamiento. A medida que la fuerza de deformación aumenta, el sistema experimentará deslizamiento de cadena a través del punto de enmarañamiento, desenmarañamiento de cadena, re-enmarañamiento de cadena y finalmente ruptura de cadena. Obviamente, dado que los puntos de enmarañamiento aumentan y se espera que el fragmento de polímero entre dos puntos de enmarañamiento consecutivos sea sustancial (después de todo, las ramificaciones son largas y el peso molecular grande) la ruptura final de cadena se retrasará debido a deslizamientos, desenmarañamientos y re-enmarañamientos constantes causando de este modo una mayor resistencia a la deformación mecánica. Este efecto se ve como un índice de elasticidad aumentado G'(5kPa). Un aumento del valor de este parámetro se correlaciona muy bien con la mejora de las propiedades de estrechamiento (véase la figura 1).

Los materiales de autoclave, en el presente documento polietilenos de baja densidad producidos en un reactor de autoclave agitado, que dan una cola de peso molecular elevado pronunciada (y Mw/Mn muy elevada) tienen un buen equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento. Los materiales tubulares, en el presente documento polietilenos de baja densidad producidos en un reactor tubular, no tendrán, debido al flujo de tapón en el reactor, la cola de peso molecular elevado pronunciada que se encuentra habitualmente en materiales producidos en reactores de autoclave y no tendrán un buen equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento. Especialmente, el estrechamiento será elevado con un tubular material y la estabilidad de la banda también es más baja. Con el fin de tener un equilibrio de estrechamiento y adelgazamiento y estabilidad de la banda a velocidades de la línea elevadas el tubular material debe tener un peso molecular más elevado junto con un MFR elevado. Además, la Mw/Mn no debe ser demasiado alta cuando se tiene un Mw elevado, esto significa que se deba aumentar el Mn cuando aumenta el Mw. Si el Mn es demasiado bajo, el material contendrá mucho material de bajo peso molecular que puede causar niveles aumentados de humo en la extrusión y niveles aumentados de extraíbles con hexano en el artículo terminado. Esto se ha conseguido, según la presente invención, sorprendentemente en polimerización en un reactor tubular teniendo una temperatura de entrada más baja en la primera zona de reacción.

Una realización adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad, en el que la distribución de pesos moleculares Mw/Mn es 14,7 o menos.

- 5 Una realización aún 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 Mw/Mn es 14,6 o menos.

En todavía una realización adicional, la distribución de pesos moleculares Mw/Mn es 14,5 o menos.

- 10 Además, límites inferiores de distribución de pesos moleculares adecuados de intervalos de distribución de pesos moleculares pueden ser 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o, como alternativa 14,2, y estos límites inferiores 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 utilizarse en combinación con el límite de distribución de pesos moleculares superior dado de cualquier intervalo de distribución de pesos moleculares, tal como se describe en el presente documento.

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.

- 20 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 todavía 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.

- 25 Todavía 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.

- 30 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 aún 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.

- 35 En todavía 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.

- 40 Además, límites superiores de módulo de almacenamiento superior G' adecuados, medidos a un módulo de pérdida G" de 5 kPa, de intervalos de módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G" de 5 kPa, pueden ser 3.800, 3.750, 3.700, 3.650, 3.600 o, como alternativa, 3.550 Pa, y estos límites superiores de módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G" de 5 kPa, pueden utilizarse, cada uno, en cualquier intervalo de módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G" de 5 kPa, cerrado o abierto, tal como se describe en el presente documento, es decir utilizarse en combinación con el límite de módulo de almacenamiento inferior G' dado, medido a un módulo de pérdida G" de 5 kPa, 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.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 192.000 y 250.000 g/mol.

- 50 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 195.000 y 250.000 g/mol.

En todavía una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 198.000 y 250.000 g/mol.

- 55 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 192.000 y 245.000 g/mol.

- 60 En todavía una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 192.000 y 240.000 g/mol.

En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 200.000 y 250.000 g/mol.

- 65 En todavía una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 200.000 y 240.000 g/mol.

Además, 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 mayor que 3,0 g/10 min.

5 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, 3,5 g/10 min.

En todavía 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, 4,0 g/10 min.

10 En una realización aún 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, 4,2 g/10 min.

15 Todavía 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, 4,5 g/10 min.

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, 5,0 g/10 min.

20 En una realización aún 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, 5,2 g/10 min.

En todavía 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, 5,4 g/10 min.

25 En una realización aún 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, 5,5 g/10 min.

30 En todavía 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, 5,6 g/10 min.

En una realización aún 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, 5,7 g/10 min.

35 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 es un homopolímero de etileno.

40 Todavía 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 densidad en el intervalo de 900-935 kg/m³, por ejemplo en el intervalo de 910-935 kg/m³.

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.

45 Un polietileno de baja densidad que se produce en un reactor tubular tiene tradicionalmente una distribución de pesos moleculares sin la cola de peso molecular elevado pronunciada presente en materiales de autoclave. Esta diferencia en el aspecto de la distribución de pesos moleculares se espera y es detectable para un experto en la materia.

50 Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 15/100k C, donde 15/100k C significa 15 grupos vinilideno por 100.000 carbonos.

55 El vinilideno se forma por escisión beta de radicales de carbono terciarios. Con el aumento de la ramificación por una mayor cantidad de iniciador radicalario, el número de radicales de carbono terciarios aumentará y también la probabilidad de escisión beta y creación de un vinilideno. El contenido de vinilideno será entonces una medición indirecta sobre la cantidad de ramificaciones introducidas en el polietileno de baja densidad de la presente invención.

60 La ramificación se origina a partir de la transferencia de radicales a la cadena principal polimérica. Estas reacciones de transferencia son necesarias para la diferenciación de los pesos moleculares entre las cadenas, propagación que causa ramificación o terminación de cadena larga mediante combinación que causa que dos cadenas se fundan en una. La introducción de ramificación de cadena larga y material de alto peso molecular, hacen que el material, en el presente documento el polietileno de baja densidad de la presente invención, muestre enmarañamientos en la masa fundida lo que causa una mayor elasticidad en estado fundido (estrechamiento reducido).

65 En una realización adicional, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 17/100k C.

En todavía una realización adicional, el contenido de vinilideno es, como mínimo, 19/100k C.

5 Todavía 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, 20/100k 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, 22/100k C.

10 Una realización aún adicional de la presente invención da a conocer un polietileno de baja densidad en el que el contenido de vinilideno es, como mínimo, 24/100k C.

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

15 Además, límites superiores del contenido de vinilideno adecuados de intervalos de contenido de vinilideno pueden ser 38, 36, 34, 32, 30, 28 o, como alternativa, 26, y estos límites superiores del contenido de vinilideno pueden utilizarse, cada uno, en cualquier intervalo de contenido de vinilideno, abierto o cerrado, tal como se describe en el presente documento, es decir utilizarse en combinación con el límite inferior del contenido de vinilideno dado de cualquier intervalo de contenido de vinilideno, tal como se describe en el presente documento.

20 La presente invención también se refiere a composiciones que comprenden el polietileno de baja densidad, composiciones que pueden ser útiles en recubrimiento por extrusión y/o laminación por extrusión. Existen grados de polipropileno, polietileno de baja densidad y de alta densidad lineal para recubrimiento por extrusión disponibles en el mercado donde se consigue capacidad de procesamiento mejorada modificándolos con LDPE de autoclave. Un LDPE tubular con elasticidad en estado fundido adecuada puede utilizarse para el mismo fin.

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

30 Por consiguiente, la presente invención da a conocer una composición, útil en procesos de recubrimiento por extrusión y/o procesos de laminación por extrusión, composición que comprende el polietileno de baja densidad de la presente invención, y, opcionalmente, otros componentes adicionales, 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. Homopolímeros y copolímeros de etileno, homopolímeros y copolímeros de propileno y homopolímeros y copolímeros de 1-buteno también son ejemplos de componentes adicionales. Dichos polímeros de olefina pueden producirse polimerizando olefinas en presencia de catalizadores de polimerización de metales de transición. Los componentes adicionales incluyen, por ejemplo, copolímeros bimodales de etileno y, como mínimo, dos comonómeros de alfa-olefina, como los dados a conocer en los documentos WO 2005/002744 y WO 03/66698.

35 Además, ejemplos de dichos componentes adicionales 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.

Además, la composición de la presente invención puede comprender además antioxidantes, estabilizantes, otros aditivos y cargas, que se conocen todos en la técnica.

40 La composición de la presente invención, útil en procesos de recubrimiento por extrusión y/o procesos de laminación por extrusión, puede incluir el nuevo polietileno de baja densidad en una cantidad del 5 al 40% en peso, basándose en el peso total de la composición. En una realización adicional, la composición puede comprender del 10 al 35% en peso, o como alternativa del 20 a 35% en peso, del nuevo polietileno de baja densidad. Además, aparte del nuevo polietileno de baja densidad, 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.

45 Todavía una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición tal como se describe en el presente documento, que puede comprender el polietileno de baja densidad en una cantidad del 5 al 40% en peso, basándose en el peso total de la composición, y composición que puede comprender además, como mínimo, un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición, como mínimo, un polímero de olefina que puede seleccionarse entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.

60 Una realización adicional de la presente invención da a conocer una composición que comprende
65 - 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 puede seleccionarse 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, basándose en el peso total de la composición.

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

10 Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse por recubrimiento por extrusión a diferentes sustratos a velocidades de la línea elevadas y las composiciones pueden tener una tendencia reducida a experimentar resonancia de estirado y puede obtenerse una distribución uniforme del recubrimiento. Esto permitiría un alto rendimiento en la línea de recubrimiento con una buena calidad del producto mantenida. De este modo, el polietileno de baja densidad, según la presente invención, puede utilizarse para preparar composiciones que pueden exhibir una excelente capacidad de procesamiento. Por otro lado, pueden mantenerse cualesquiera propiedades ventajosas de cualesquiera otros componentes de composición presentes en la composición. Por lo tanto, el polietileno de baja densidad, según la presente invención, puede utilizarse para mejorar la capacidad de procesamiento, y niveles rebajados de humo durante el procesamiento y extraíbles con hexano, de diferentes composiciones que tienen diversas propiedades ventajosas, tales como buenas propiedades ópticas, buenas propiedades de sellado y buena resistencia a la abrasión. Aún más, las composiciones de la presente invención pueden tener un bajo estrechamiento y excelente capacidad de procesamiento a velocidades de la línea elevadas (lo que significa adelgazamiento y estabilidad de la banda elevados) cuando se utilizan en recubrimiento por extrusión. En particular, el estrechamiento disminuye cuando la velocidad de la línea aumenta, lo que da como resultado mejor rendimiento de recubrimiento a mayor rendimiento. Un bajo estrechamiento conduce a una baja cantidad de material de sustrato de desecho, dado que es necesario recortar y desechar la parte no recubierta del sustrato. 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 la capa polimérica de recubrimiento, pueden utilizarse los procedimientos conocidos comúnmente en la técnica, tales como tratamiento con ozono de la película polimérica fundida, tratamiento a la llama y tratamiento en corona del sustrato, puede utilizarse una capa adhesiva, y puede utilizarse un promotor de la adhesión.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es un proceso para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión, en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 132°C.

25 Todavía un objetivo adicional de la presente invención es un proceso para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo de 1.500 a 2.500 bar, en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, y en el que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 132°C.

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

Seleccionando la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor para que sea de 125 a 132°C, los presentes inventores, sorprendentemente, pudieron producir un polietileno de baja densidad que exhibe propiedades ventajosas.

50 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.

Todavía un objetivo adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, donde la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 131°C.

60 Un objetivo aún adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, donde la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 130°C.

En una realización adicional de la presente invención, la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, tal como se describe en el presente documento, donde la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es de 126 a 132°C, o, como alternativa, de 126 a 131°C.

65 Una realización de la presente invención da a conocer un proceso para la producción del polietileno de baja

densidad, tal como se describe en el presente documento, donde la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor es de 127 a 132°C, o, como alternativa, de 127 a 131°C.

5 Un objetivo adicional de la presente invención es un proceso para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión, en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, 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. Seleccionando la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor los presentes inventores, sorprendentemente, pudieron producir un polietileno de baja densidad que exhibe propiedades ventajosas.

15 Todavía un objetivo adicional de la presente invención es un proceso para la producción de un polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo de 1.500 a 2.500 bar, en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, 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. Seleccionando la temperatura de entrada en la primera zona de reacción del reactor los presentes inventores, sorprendentemente, pudieron producir un polietileno de baja densidad que exhibe propiedades ventajosas.

25 Todavía un objetivo adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente bajo la acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de semi-vida a 0,1 horas que está por debajo de 100°C, 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.

35 Todavía aún un objetivo adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a alta presión, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo de 1.500 a 2.500 bar, mediante polimerización iniciada por radicales donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, preferentemente bajo la acción de uno o más peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de semi-vida a 0,1 horas que está por debajo de 100°C, 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.

45 Un objetivo aún adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a alta presión mediante polimerización iniciada por radicales en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, que son peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de semi-vida a 0,1 horas que está por debajo de 100°C, 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.

50 Todavía un objetivo aún adicional de la presente invención incluye un proceso para la producción del polietileno de baja densidad, de la presente invención, en un reactor tubular a alta presión, presión que es de 1.000 a 3.000 bar, por ejemplo de 1.500 a 2.500 bar, mediante polimerización iniciada por radicales donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar la mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, que son peróxidos, que comprenden peróxidos de descomposición a baja temperatura, por ejemplo, peróxidos que tienen una temperatura de semi-vida a 0,1 horas que está por debajo de 100°C, 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.

60 Realizaciones adicionales dan a conocer un proceso 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 se selecciona, tal como se describe en cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, y se utiliza un cóctel de iniciadores radicalarios, que está compuesto por los siguientes iniciadores radicalarios, en el que la temperatura de semi-vida a 0,1 horas ($T_{1/2}$) se da para cada iniciador radicalario: Iniciador A ($T_{1/2}$ 0,1 h a 75 - 90°C en clorobenceno), Iniciador B ($T_{1/2}$ 0,1 h a 80 - 95°C en clorobenceno), Iniciador C ($T_{1/2}$ 0,1 h a 105 - 125°C en clorobenceno), Iniciador D ($T_{1/2}$ 0,1 h a 125 - 140°C en clorobenceno) Iniciador E ($T_{1/2}$ 0,1 h a 130 - 145°C en clorobenceno) e Iniciador F ($T_{1/2}$ 0,1 h a 155 - 175°C en clorobenceno).

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento para un proceso de recubrimiento por extrusión, procedimiento que comprende recubrir por extrusión un sustrato plano extruyendo el polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención, en un estado fundido a través de una hilera plana sobre dicho sustrato, o un procedimiento para un proceso de laminación por extrusión que utiliza el polietileno de baja densidad de la presente invención, o la composición de la presente invención.

En un proceso de recubrimiento por extrusión un sustrato se recubre con polímero. En aras de la completitud, se afirma en el presente documento que procesos de laminación por extrusión también están incluidos, según la presente invención, y cualquier modificación para dicho proceso estará clara para un experto en la materia. El sustrato es, habitualmente, un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft o telas tejidas o no tejidas; una lámina metálica, tal como una lámina de aluminio; o una película de plástico, tal como una película de polipropileno orientada biaxialmente, película de PET, película de PA o película de celofán. Sustratos adicionales también pueden incluir sustratos menos flexibles, tales como sustratos que comprenden metal o madera gruesa. El polímero se extruye sobre el sustrato en movimiento a través de una hilera plana. La masa fundida de polímero sale de la hilera habitualmente a una temperatura elevada, habitualmente entre 275 y 330°C. Después de salir de la hilera, 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 hilera, la película fundida es arrastrada hacia abajo al interior de una línea de contacto entre dos rodillos, el rodillo de presión y el rodillo de enfriamiento, situados debajo de la hilera. El sustrato, que se mueve a una velocidad que es mayor que la de la película fundida, estira la película al grosor requerido. La presión entre los dos rodillos empuja la película sobre el sustrato. Además, la película se enfría y se solidifica por la baja temperatura del rodillo de enfriamiento. La relación de adelgazamiento, que es uno de los parámetros característicos del proceso de recubrimiento por extrusión, es la relación del hueco de la hilera respecto al grosor de la película polimérica sobre el sustrato.

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

Una realización de la presente invención da a conocer un artículo, por ejemplo un artículo de extrusión, por ejemplo, un artículo de recubrimiento por extrusión o un artículo de laminación por extrusión, artículo de soplado de película, artículo de moldeo de película, artículo de extrusión en alambre y cable, artículo de moldeo por inyección, artículo de moldeo por soplado o artículo de extrusión en tubo, 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 de recubrimiento por extrusión 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.

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

Además, aún según la presente invención, el artículo puede comprender un sustrato y, como mínimo, una capa aplicada por recubrimiento por extrusión basada en el 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, por lo tanto, como mínimo, se recubre una superficie del sustrato. Sin embargo, está dentro del alcance de la presente invención que ambos lados del sustrato, es decir la superficie (lado) externa e interna del sustrato se recubren por extrusión. También está dentro del alcance de la presente invención que la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, esté en contacto directo con el sustrato o que entre el sustrato y la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, se inserte como mínimo una capa adicional, tal como una capa adhesiva. También se incluyen realizaciones en las que la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, ha sido sometida a tratamiento con ozono o tratamiento a la llama y/o el sustrato ha sido sometido a tratamiento en corona, respectivamente, para mejorar la adhesión entre la capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, y el sustrato.

La capa basada en el polietileno de baja densidad de la presente invención, o basada en la composición de la presente invención, comprendida en el sustrato recubierto por extrusión tiene preferentemente un grosor en el intervalo de 5 a 1.000 μm , más preferentemente en el intervalo de 10 a 100 μm . El grosor específico se seleccionará según la naturaleza del sustrato, sus posteriores condiciones de manipulación esperadas y, de la forma más

importante, la posterior utilización del producto final. El grosor del sustrato puede seleccionarse, en general, libremente y no tiene ningún efecto sobre el proceso de recubrimiento. Puede ser habitualmente de 1 a 1.000 μm , por ejemplo de 5 a 300 μm .

5 El proceso de recubrimiento por extrusión se lleva a cabo preferentemente 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 alimenta a un dispositivo de extrusión. Desde la extrusora la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención, o de la composición de la presente invención, se hace pasar a través de una hilera plana hasta el sustrato a recubrir. Debido a la distancia entre el labio de la hilera y la línea de contacto, el plástico fundido se oxida en el aire durante un corto periodo, que habitualmente causa una adhesión mejorada entre el recubrimiento y el sustrato. El sustrato recubierto se enfría sobre un rodillo de enfriamiento. La capa de recubrimiento puede tratarse post-corona para hacerla adecuado para, por ejemplo, impresión o encolado. Seguidamente, los bordes de la banda pueden recortarse y la banda puede enrollarse. La anchura de la hilera habitualmente depende del tamaño de la extrusora utilizada. Por lo tanto, con extrusoras de 90 mm, la anchura puede estar habitualmente dentro del intervalo de 600 a 1.200 mm, con extrusoras de 115 mm de 900 a 2.500 mm, con extrusoras de 150 mm de 1.000 a 4.000 mm y con extrusoras de 200 mm de 3.000 a 5.000 mm. También es posible utilizar una línea de recubrimiento, como mínimo, con dos extrusoras para hacer posible producir recubrimientos multiestratificados con diferentes polímeros. También es posible tener disposiciones para tratar la masa fundida del polietileno de baja densidad de la presente invención, o de la composición de la presente invención, que sale de la hilera para mejorar la adhesión, por ejemplo mediante tratamiento con ozono, y el sustrato con tratamiento en corona o tratamiento a la llama. Para el tratamiento en corona, por ejemplo, el sustrato se hace pasar entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, con un alto voltaje, habitual un voltaje alterno (aproximadamente 10.000 V y 10.000 Hz), siendo aplicado entre los electrodos de modo que puedan producirse descargas de pulverización o de corona.

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

30 Con el procedimiento para el proceso de recubrimiento por extrusión, procedimiento que comprende extrudir el polietileno de baja densidad de la presente invención, se ha demostrado sorprendentemente que es posible utilizar un polietileno de baja densidad de origen de un reactor tubular en un proceso de recubrimiento por extrusión y conseguir buenas propiedades de estrechamiento que son habitualmente malas para un LDPE tubular producido de forma tradicional. Además del buen estrechamiento también buena estabilidad de la banda, en la que no se observa ondulación en los bordes, a una velocidad de la línea de 300 m/min y donde se obtiene un peso de recubrimiento uniforme.

40 Se define que la ondulación en los bordes ha comenzado a la velocidad de la línea donde los bordes de la banda se mueven 2 mm o más.

45 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, en, por ejemplo, recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión, soplado de película, moldeo de película, extrusión en alambre y cable, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión en tubo.

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

50 Descripción breve de las figuras

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

La figura 2 describe la relación entre temperatura de entrada en la primera zona de reacción y el peso molecular M_w .

55 La figura 3 describe el estrechamiento del material A a D a 400 m/min en función del contenido de vinilideno.

La figura 4 describe la relación entre el MFR y el M_w para LDPE tubular disponible en el mercado y ejemplos innovadores

Descripción de procedimientos analíticos

60

Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares (M_n , M_w , MWD) - CPG

65 Se utilizó un CPG PL 220 (Agilent) equipado con un índice de refracción (RI), un viscosímetro de puente de cuatro capilares en línea (PL-BV 400-HT), y un detector de dispersión de doble luz (detector de dispersión de luz PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y 90°. Se aplicaron 3x columnas Olexis y 1x Olexis Guard de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di terc butil-4-metil-fenol) como fase

móvil a 160°C y a un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 µl de solución de muestra por análisis. Todas las muestras se prepararon disolviendo 8,0 - 12,0 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB estabilizado (el mismo como fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C en agitación suave continua. La concentración inyectada de la solución polimérica a 160°C ($c_{160^{\circ}\text{C}}$) se determinó de la siguiente manera.

5

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

Con: w_{25} (peso del polímero) y V_{25} (Volumen de TCB a 25°C).

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

15 La masa molar en cada segmento de elución se calculó utilizando el ángulo de dispersión de luz de 15°. La recopilación de datos, el procesamiento de datos y el cálculo se realizaron utilizando el software Cirrus Multi SEC, Versión 3.2. El peso molecular se calculó utilizando la opción en el software Cirrus "utilizar ángulo 15 de LS" en el campo "opciones de cálculo de muestra subcampo segmentar datos de MW a partir de". La dn/dc utilizada para la determinación de 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.

20

Este peso molecular en cada segmento se calcula de la manera tal como se describe 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 ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, pág. 103) a ángulo bajo. Para la región de bajo y alto peso molecular en la que se consiguió menos señal del detector de LS o 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.

25

30 Se determinaron los promedios de peso molecular (M_z , M_w y M_n), distribución de pesos moleculares (MWD) y su amplitud, descrita mediante 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:

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

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

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

35

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

Índice de fluidez

40

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 esa cantidad de polímero en gramos que el aparato de ensayo estandarizado a ISO 1133 extruye en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 190°C bajo una carga de 2,16 kg.

45 Módulo de almacenamiento (G')

Mediciones de cizalladura dinámica (mediciones de barrido de frecuencias)

50

La caracterización de masa fundidas poliméricas mediante mediciones de cizalladura dinámica cumple las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional controlado por tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placa paralela de 25 mm. Las mediciones se emprendieron en placas moldeadas por compresión, utilizando atmósfera de nitrógeno y estableciendo una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Los ensayos de cizalladura oscilatoria se realizaron a 190°C aplicando un intervalo de frecuencia

entre 0,01 y 600 rad/s y estableciendo un hueco de 1,3 mm.

5 En un experimento de cizalladura dinámica, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación de cizalladura o tensión de cizalladura variable sinusoidal (modo controlado por deformación y tensión, respectivamente). En un experimento con deformación controlada, la sonda se somete a una deformación sinusoidal que puede expresarse mediante

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

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

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que

15 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 perdido entre deformación aplicada y respuesta de tensión)

t es el tiempo

20 Los resultados de ensayos dinámicos se expresan habitualmente por medio de varias funciones reológicas diferentes, concretamente el módulo de almacenamiento de cizalladura G' , el módulo de pérdida de cizalladura, G'' , el módulo de cizalladura compleja, G^* , la viscosidad de cizalladura compleja, η^* , la viscosidad de cizalladura dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalladura compleja η'' y la tangente de pérdida, $\tan \delta$ que puede expresarse de la siguiente manera:

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

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

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

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

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

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

25 Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también se pueden determinar otros parámetros reológicos, tales como el llamado índice de elasticidad $EI(x)$. El índice de elasticidad $EI(x)$ 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).

$$30 \quad EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) \text{ [Pa]} \quad (9)$$

Por ejemplo, el $EI(5\text{kPa})$ es el definido por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado para un valor de G'' igual a 5 kPa.

Referencias:

- 5 [1] Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, 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", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).
- 10 [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, págs. 701-754, 1998.

Cuantificación de microestructura mediante espectroscopía de RMN

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

Espectros de ¹H RMN cuantitativa registrados en el estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 funcionando a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda de excitación selectiva a 10 mm optimizada con ¹³C a 125°C utilizando nitrógeno gaseoso para todos los componentes neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂) utilizando aproximadamente 3 mg de Hostanox 03 (CAS 32509-66-3) como estabilizante. Se empleó excitación de pulso único estándar utilizando un pulso de 30 grados, un retardo de relajación de 10 s y rotación de la muestra a 10 Hz. Se adquirieron total de 128 transitorios por espectro utilizando 4 barridos simulados. Esta configuración se seleccionó principalmente para la elevada resolución necesaria para cuantificación de insaturación y estabilidad de los grupos vinilideno. {he10a, busico05a}. Todos los desplazamientos químicos lo fueron internamente a la señal que resulta del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

20

25

Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilo terminales (R-CH=CH₂) y la cantidad de grupos vinilideno se cuantificó utilizando la integral de los protones Va y Vb terminales protonados a 4,95, 4,98 y 5,00 y 5,05 ppm respectivamente, representando el número de sitios informadores por grupo funcional:

30

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

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

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

40 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno internos (RR'C=CH₂) y la cantidad de grupos vinilideno se cuantificó utilizando la integral de los dos protones D terminales a 4,74 ppm que representa el número de sitios informadores por grupo funcional:

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

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

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

50 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos cis-vinileno internos (E-RCH=CHR') y la cantidad de grupos cis-vinileno se cuantificó utilizando la integral de los dos protones C a 5,39 ppm que representan el número de sitios informadores por grupo funcional:

$$55 \quad N_{\text{cis}} = IC/2$$

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

$$60 \quad U_{\text{cis}} = N_{\text{cis}}/C_{\text{total}}$$

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

$$65 \quad N_{\text{trans}} = IT/2$$

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

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

La cantidad total de carbono se calculó a partir de la integral alifática en masa entre 2,85 y -1,00 que representa el número de núcleos informadores y compensación para sitios relacionados con la insaturación que no se incluye en esta región:

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

La cantidad total de grupo insaturado se calculó como la suma de los grupos insaturados observados individuales y, por lo tanto, también notificados con respecto al número total de carbonos presentes:

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

El contenido de insaturación se da como la cantidad de grupo insaturado/100k C donde 100k C significa 100.000 carbonos.

El contenido relativo de un grupo insaturado específico (x) se notifica como la fracción o el porcentaje de un grupo insaturado dado con respecto a la cantidad total de grupos insaturados:

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

Referencias

he10a
He, Y., Qiu, X, y Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.

busico05a
Busico, V. y otros. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

Ejemplos

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

La mezcla iniciadora utilizada en todos los experimentos estaba compuesta por los siguientes iniciadores radicalarios (la temperatura de semi-vida a 0,1 horas ($T_{1/2}$) dada para cada iniciador radicalario). Los iniciadores se disolvieron en isododecano. El contenido de cada iniciador en cada zona se da en la tabla 1.

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

Ejemplo innovador

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 133°C. Aproximadamente 27.000 kg/h de la mezcla de reacción se alimentaron a la parte frontal del reactor al

interior de la primera zona de reacción del reactor. La mezcla iniciadora se alimentó a las tres zonas de reacción en cantidades tales que se alcanzaron las temperaturas máximas en la tabla 2. La polimerización produjo aproximadamente 9.193 kg de polímero/h.

5

Tabla 2

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

El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales 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).

10

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 203.000 g/mol.

15

La distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero producido, es decir el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue 14,5.

20 Material B

Ejemplo innovador

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 130°C. Aproximadamente 27.000 kg/h de la mezcla de reacción, se alimentaron a la parte frontal del reactor al interior de la primera zona de reacción del reactor. La mezcla iniciadora se alimentó a las tres zonas de reacción en cantidades tales que se alcanzaron las temperaturas máximas en la tabla 3. La polimerización produjo aproximadamente 9.320 kg de polímero/h.

30

Tabla 3

Zona de reacción	Temperatura máxima
1	316
2	307
3	268

El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales 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).

35

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 237.000 g/mol.

40

La distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero producido, es decir el polietileno de baja densidad de la presente invención, fue 14,8.

45 Material C

Ejemplo comparativo

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 135°C. Aproximadamente 27.000 kg/h de la mezcla de reacción, se alimentaron a la parte frontal del reactor al interior de la primera zona de reacción del reactor. La mezcla iniciadora se alimentó a las tres zonas de reacción en cantidades tales que se alcanzaron las temperaturas máximas en la tabla 4. La polimerización produjo aproximadamente 9.220 kg de polímero/h.

50

Tabla 4

Zona de reacción	Temperatura máxima
1	308
2	310
3	260

5 El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales 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.

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

La distribución de pesos moleculares (MWD) fue 21,1.

Material D

15 Ejemplo comparativo

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 135°C. Aproximadamente 27.000 kg/h de la mezcla de reacción, se alimentaron a la parte frontal del reactor al interior de la primera zona de reacción del reactor. La mezcla iniciadora se alimentó a las tres zonas de reacción en cantidades tales que se alcanzaron las temperaturas máximas en la tabla 5. La polimerización produjo aproximadamente 9.210 kg de polímero/h.

Tabla 5

Zona de reacción	Temperatura máxima
1	307
2	311
3	258

25 El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales 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).

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 170.000 g/mol.

La distribución de pesos moleculares (MWD) fue 19,4.

Material E

35 Ejemplo comparativo

La temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción (zona de reacción 1) fue de 135°C. Aproximadamente 27.000 kg/h de etileno, es decir la mezcla de reacción, se alimentó a la parte frontal del reactor, es decir, al interior de la primera zona de reacción del reactor. La mezcla iniciadora se alimentó a las tres zonas de reacción en cantidades tales que se alcanzaron las temperaturas máximas en la tabla 6. La polimerización produjo aproximadamente 9.180 kg de polímero/h.

Tabla 6

Zona de reacción	Temperatura máxima
1	307
2	311
3	258

45 El agente de transferencia de cadena se añadió en cantidades tales 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).

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

El peso molecular promedio en peso Mw fue 167.000 g/mol.

5

La distribución de pesos moleculares (MWD) fue 22,6.

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, es decir material A y B, es mayor que los ejemplos comparativos, por ejemplo material D a E, producidos con temperaturas de entrada más elevadas. A partir de los ejemplos, véase la tabla 7 y la figura 1, también queda claro que el estrechamiento se reduce por el aumento de G' (5kPa). Cuando aumenta el G' (5kPa) simplemente rebajando el MFR (material C) las propiedades de procesamiento (ondulación en los bordes) se vuelven tan malas que es imposible que se mueva a 400 m/min (tabla 7)

15 La figura 2 muestra la importancia de una temperatura de entrada baja en la primera zona de reacción del reactor para obtener un peso molecular promedio en peso (Mw) elevado y, por lo tanto, un estrechamiento bajo. La importancia de la combinación de Mw elevado y MFR elevado se muestra en la tabla 7 donde el material C con MFR bajo no es posible que se mueva a velocidades de la línea elevadas. La tabla 8 y la figura 4 muestran el material A y B de ejemplo innovador en comparación con LDPE disponible en el mercado, respecto a MFR y Mw.

20

En la tabla 7 y la figura 2 la mejora de las propiedades de estrechamiento cuando tiene un Mw más elevado es clara. También a partir del ejemplo C queda claro que alcanzar un Mw elevado reduciendo el MFR da malas propiedades de procesamiento en el que el material no puede moverse a velocidades de la línea elevadas.

25 Tal como se ve en la figura 1, el índice de elasticidad es importante para mejorar estrechamiento, pero en cuanto a Mw, reducir el MFR para aumentar el índice de elasticidad no da las propiedades de procesamiento deseadas.

Tabla 7

Material	Índice de elasticidad G'(5kPa)	Temperatura de entrada a la zona 1 (°C)	MFR (2,16kg/10 min)	Mw (g/mol)	MWD	Contenido de vinilideno/100k C	Estrechamiento a 400 m/min (mm)
A	3.480	133	5,7	203.000	14,5	32	76
B	3.470	134	5,3	237.000	14,8	33	75
C	3.530	135	3,0	180.000	21,1	-	No es posible moverse a 400 m/min
D	3.370	135	4,0	170.000	19,4	24	79
E	3.260	135	4,0	167.000	22,6	23	81

30 **Ejemplos de recubrimiento por extrusión**

Ensayo

35 Se realizaron series de recubrimiento por extrusión en una línea de recubrimiento por coextrusión Beloit. Ésta tenía una hilera EBR de Peter Cloeren y un bloque de alimentación de cinco capas. La anchura de la abertura de la hilera de la línea fue 850 - 1.000 mm, la anchura máxima del sustrato es 800 mm y la velocidad de la línea se mantuvo a 100 m/min.

40 Se analizó el comportamiento en recubrimiento por extrusión de las composiciones poliméricas, es decir los materiales A, B, C, D y E.

45 En la línea de recubrimiento anterior, papel Kraft UG que tenía un gramaje de 70 g/m² se recubrió con una capa de una composición polimérica, según la presente invención, que tenía un gramaje de 10 g/m². La temperatura de la masa fundida de la composición polimérica, es decir la masa fundida de material A, B, C, D o E, se ajustó a 320°C.

50 El ensayo de adelgazamiento de los materiales, es decir los materiales A, B, C, D y E, se realizó aumentando la velocidad de la línea gradualmente hasta que se produjo inestabilidad de la banda. El peso del recubrimiento (cantidad de polímero sobre el sustrato en g/m²) se mantuvo a 10 g/m². La inestabilidad de la banda se monitorizó visualmente a través de la cantidad de ondulación en los bordes. Las muestras se marcaron en la banda recubierta a intervalos de 100 m/min, comenzando a 100 m/min hasta que se produjo inestabilidad de la banda. Las muestras se

sacaron del carrete y seguidamente se midieron el estrechamiento y el peso del recubrimiento. El estrechamiento se define como la diferencia en la anchura de la abertura de la hilera y la anchura del recubrimiento sobre el sustrato. El peso del recubrimiento se midió a partir de 5 posiciones en la banda.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polietileno de baja densidad que tiene una distribución de pesos moleculares Mw/Mn que es 14,8 o menos, un módulo de almacenamiento G', medido a un módulo de pérdida G'' de 5 kPa, que está por encima de 3.000 Pa, un peso molecular promedio en peso (Mw) que está entre 192.000 y 250.000 g/mol, y tiene un índice de fluidez (MFR), según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg), que es mayor que 3,0 g/10 min.
- 10 2. Polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1, en el que el polietileno de baja densidad se produce en un reactor tubular.
3. Polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polietileno de baja densidad tiene un contenido de vinilideno que es, como mínimo, 15/100k C.
- 15 4. Composición que comprende el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en la que la composición, opcionalmente, puede ser útil en procesos de recubrimiento por extrusión y/o laminación por extrusión.
- 20 5. Composición, según la reivindicación 4, que puede comprender el polietileno de baja densidad en una cantidad del 5 al 40% en peso, basándose en el 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, como mínimo un polímero de olefina que puede seleccionarse entre homopolímeros o copolímeros de polietileno, polipropileno o poli-1-buteno.
- 25 6. Proceso para la producción del polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales a alta presión en el que la polimerización se realiza haciendo reaccionar una mezcla de reacción, que comprende monómeros de etileno, bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos, caracterizado por que la temperatura de entrada de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción del reactor es de 125 a 132°C.
- 30 7. Proceso, según la reivindicación 6, en el que se utiliza un cóctel de iniciadores radicalarios, que está compuesto por los siguientes iniciadores radicalarios, en el que se indica la temperatura de semi-vida a 0,1 horas (T½) para cada iniciador radicalario: Iniciador A (T½ 0,1 h a 75 - 90°C en clorobenceno), Iniciador B (T½ 0,1 h a 80 - 95°C en clorobenceno), Iniciador C (T½ 0,1 h a 105 - 125°C en clorobenceno), Iniciador D (T½ 0,1 h a 125 - 140°C en clorobenceno) Iniciador E (T½ 0,1 h a 130 - 145°C en clorobenceno) e Iniciador F (T½ 0,1 h a 155 - 175°C en clorobenceno).
- 35 8. Procedimiento para un proceso de recubrimiento por extrusión, procedimiento que comprende recubrir por extrusión un sustrato plano extrudiendo el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, o la composición, según la reivindicación 4 ó 5, en un estado fundido a través de una hilera plana sobre dicho sustrato, o procedimiento para un proceso de laminación por extrusión que utiliza el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, o la composición, según la reivindicación 4 ó 5.
- 40 9. Artículo, por ejemplo un artículo de extrusión, por ejemplo, un artículo de recubrimiento por extrusión o un artículo de laminación por extrusión, artículo de soplado de película, artículo de moldeo de película, artículo de extrusión en alambre y cable, artículo de moldeo por inyección, artículo de moldeo por soplado o artículo de extrusión en tubo, que comprende el polietileno de baja densidad, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, o la composición, según la reivindicación 4 ó 5.
- 45 10. Utilización de un polietileno de baja densidad, según la reivindicación 1, 2 ó 3, o utilización de una composición, según la reivindicación 4 ó 5, en recubrimiento por extrusión o laminación por extrusión, soplado de película, moldeo de película, extrusión en alambre y cable, moldeo por inyección, moldeo por soplado o extrusión en tubo.
- 50

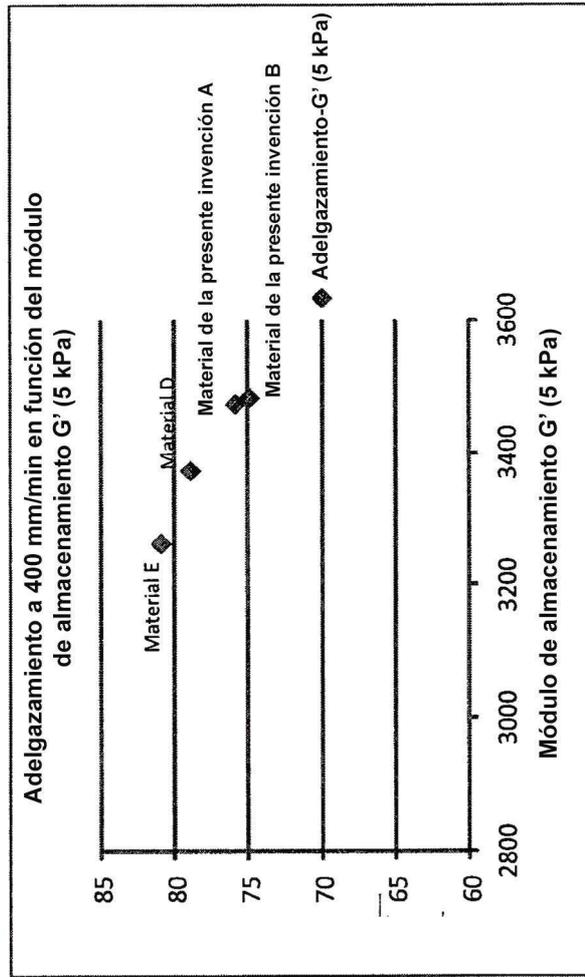


Fig 1

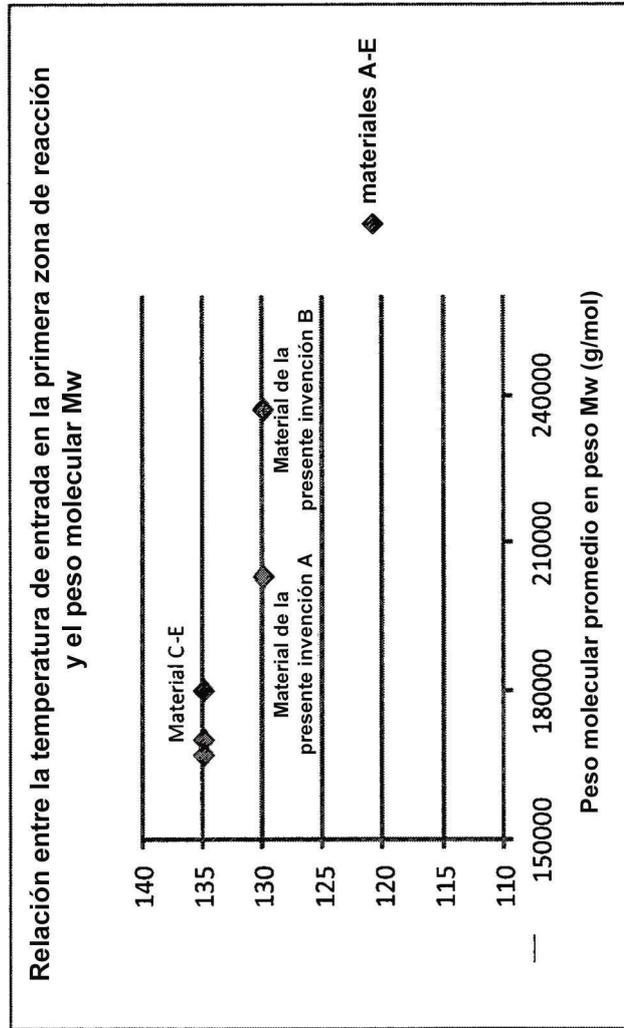


Fig 2

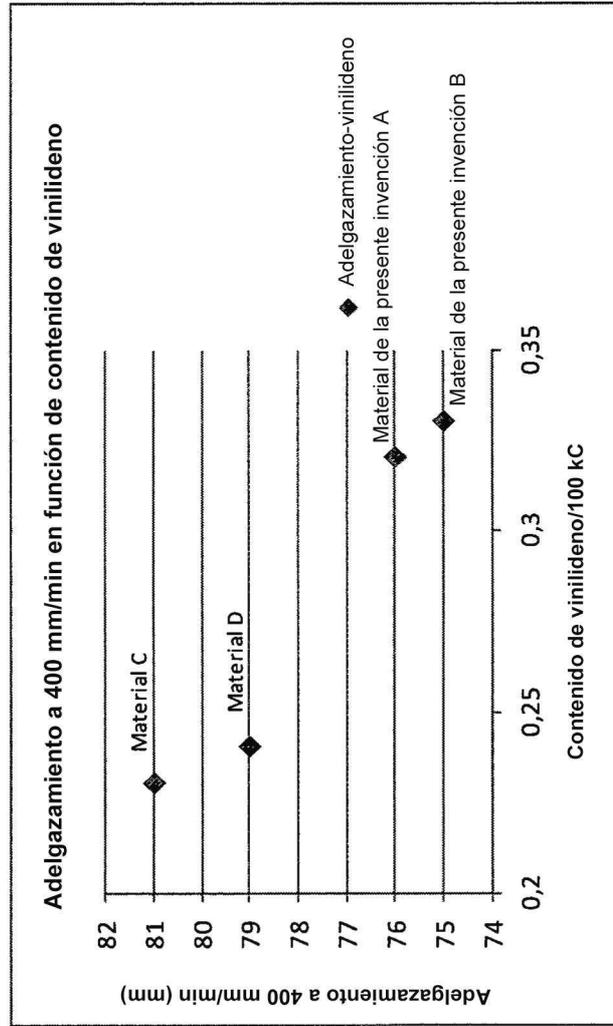


Fig 3

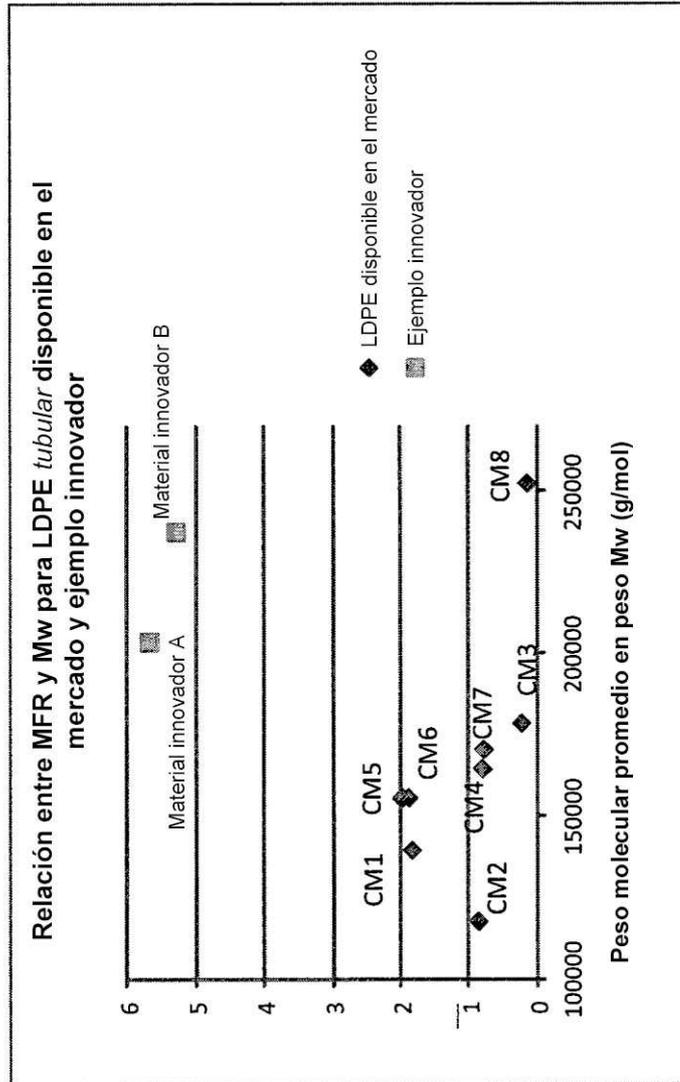


Fig 4