

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 624**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2012 PCT/US2012/045218**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13009511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2012 E 12735740 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2729526**

54 Título: **Composición de mezclas de polietileno adecuada para una película soplada, su procedimiento de fabricación y películas obtenidas a partir de la misma**

30 Prioridad:

08.07.2011 US 201161505869 P

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

22.12.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
P.O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967, US**

72 Inventor/es:

**EFFLER, LAWRENCE J.;
SAVARGAONKAR, NILESH R.;
DEMIRORS, MEHMET;
BENSASON, SELIM;
KARJALA, TERESA P.;
BUNKER, GREGORY;
SERRAT, CRISTINA y
WANG, JIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 647 624 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de mezclas de polietileno adecuada para una película soplada, su procedimiento de fabricación y películas obtenidas a partir de la misma

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, al método para producirla ya las películas preparadas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

10 Se conoce bien el uso de materiales poliméricos tales como composiciones a base de etileno en un proceso de película soplada por extrusión. El proceso de película soplada por extrusión emplea un extrusor que calienta, funde y transporta el material polimérico fundido y lo fuerza a través de una boquilla anular. La película a base de etileno se extrae de la boquilla y se conforma para dar lugar a una forma tubular y finalmente se hace pasar a través de un par de rodillos de estiramiento o de presión. A continuación, se introduce aire comprimido interno desde el mandril haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una burbuja de tamaño deseado. De este modo, la película soplada se estira en dos direcciones, concretamente en la dirección axial, es decir, mediante el uso de aire forzado que expande el diámetro de la burbuja y en la dirección longitudinal de la burbuja, es decir, mediante la acción de un elemento de bobinado que tira de la burbuja a través de la maquinaria. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale de la boquilla. La anchura de película se varía introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo así el tamaño de la burbuja. El espesor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de estiramiento o rodillo de presión para controlar la velocidad de extracción.

A continuación, la burbuja colapsa en dos capas de película duplicadas inmediatamente después de pasar a través del rodillo de estiramiento o de presión. La película enfriada se puede procesar posteriormente mediante corte o sellado para producir una diversidad de productos de consumo.

25 El documento WO 99/55775 se refiere a una composición polimérica para uso en películas particularmente adecuadas para aplicaciones de envoltorio de estiramiento, y también a un polietileno de baja densidad lineal modificado para uso en películas monocapa para aplicaciones de envoltorio de estiramiento.

El documento WO 2010/144784 se refiere a polímeros de LDPE que, especialmente cuando se mezclan con LLDPE, pueden tener una aptitud de procesamiento mejorada especialmente en términos de aumento de rendimiento debido al aumento de la estabilidad de las burbujas, al tiempo que se mantiene otros atributos de comportamiento.

30 A pesar de los esfuerzos de investigación para producir los materiales poliméricos adecuados para películas sopladas, todavía existe una necesidad de una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, que proporcione velocidades de producción mejoradas. Además, todavía existe la necesidad de un método para producir una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, que proporcione velocidades de producción mejoradas.

35 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, un método para producirla y películas fabricadas a partir de la misma.

40 En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para una película soplada que comprende el producto de mezcla en fusión de: (a) menor o igual a 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (b) 90 por ciento en peso o más de un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (hLLDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a menos de o igual a 5 g/10 minutos; (c) opcionalmente un agente de neutralización basado en hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y (e) opcionalmente uno o más antioxidantes. Cuando dicha composición de mezcla de polietileno se forma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora al menos 6 por ciento con respecto a un polietileno de baja densidad lineal similar.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una película soplada que comprende una composición de mezcla de polietileno que comprende el producto de mezcla de fusión de: (a) menor o igual que 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en la rango de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (b) 90 por ciento en peso o más de un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (hLLDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a menos de o igual a 5 g/10 minutos; (c) opcionalmente un agente

de neutralización basado en hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y (e) opcionalmente uno o más antioxidantes.

5 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprenden una composición de mezcla de polietileno adecuada para una película soplada que comprende el producto de mezcla de fusión de: (a) menor o igual que 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (b) 90 por ciento o más en peso de un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (hLLDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a menor o igual que 5 g/10 minutos; (c) opcionalmente un agente de neutralización basado en hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y (e) opcionalmente uno o más antioxidantes.

15 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un dispositivo de recipiente que comprende: uno o más sustratos; y una o más capas que comprenden una o más películas sopladas que comprenden una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada que comprende el producto de mezcla de fusión de: (a) menor o igual que 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (b) 90 por ciento en peso o más de un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (hLLDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a menor o igual que 5 g/10 minutos; (c) opcionalmente un agente de neutralización basado en hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y (e) opcionalmente uno o más antioxidantes.

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de mezcla de polietileno comprende menor o igual que un 3,5 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad; por ejemplo de un 1 a un 3,5 por ciento en peso; o en la alternativa, de un 1,5 a un 3 por ciento en peso.

30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,930 g/cm³; o en la alternativa, de 0,917 a 0,925 g/cm³; o en alternativa, de 0,917 a 0,922 g/cm³.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el polietileno de baja densidad tiene un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 1 a 4 g/10 minutos; o en la alternativa, de 1,2 a 3,5 g/10 minutos; o en la alternativa, de 1,5 a 3 g/10 minutos; o en la alternativa, de 1,6 a 2,7 g/10 minutos.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el polietileno de baja densidad tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 9,5; o en la alternativa, de 6 a 9; o en la alternativa, de 6 a 8,5; o en la alternativa, de 7,5 a 9.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada comprende un 92 por ciento o peso de polietileno lineal heterogéneo de baja densidad; o en la alternativa, un 94 por ciento en peso o más de polietileno lineal heterogéneo de baja densidad; o en la alternativa, 95 por ciento en peso o más de polietileno lineal heterogéneo de baja densidad; o en la alternativa, un 96 por ciento en peso o más de polietileno lineal heterogéneo de baja densidad.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el polietileno lineal de baja densidad heterogéneo tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,930 g/cm³; o en la alternativa, de 0,917 a 0,925 g/cm³; o en la alternativa, de 0,918 a 0,922 g/cm³; o en la alternativa, de 0,919 a 0,921 g/cm³.

55 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el polietileno lineal de baja densidad heterogéneo tiene un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,5 a 3 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,5 a 2 g/10 minutos; o en

alternativa, de 0,5 a 1,5 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,8 a 2 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,8 a 1,2 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,95 a 1,05 g/10 minutos.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, películas sopladas y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido por RMN ¹³C.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma a modo de ejemplo; entendiéndose, sin embargo, que la presente invención no se limita a las configuraciones e instrumentos precisos mostrados.

10 La **Figura 1** muestra los resultados de RMN ¹³C para un polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal heterogéneo y una composición de mezcla de polietileno de la invención.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, un método para producirla y películas preparadas a partir de la misma. La expresión "composición de mezcla de polietileno", como se usa en el presente documento, se refiere a una mezcla física de al menos un polietileno de baja densidad y un polietileno de baja densidad lineal heterogéneo, como se describe en la presente memoria.

20 La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para una película soplada que comprende el producto de mezcla en fusión de: (a) menor o igual que 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; (b) 90 por ciento en peso o más de un polietileno lineal heterogéneo de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a menor o igual que 5 g/10 minutos; (c) opcionalmente un agente de neutralización basado en hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y (e) opcionalmente uno o más antioxidantes. Cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida aumenta al menos un 6 por ciento con relación a la película soplada producida a partir de un polietileno de baja densidad lineal similar.

30 La composición de mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,917 a 0,950 g/cm³ se incluyen en la presente memoria y se describen en el presente documento; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,917 ó 0,919 g/cm³ hasta un límite superior de 0,930, 0,940, 0,945 o 0,950 g/cm³. Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,925 g/cm³; o en la alternativa, de 0,918 a 0,922 g/cm³; o en la alternativa, de 0,919 a 0,921 g/cm³.

35 La composición de mezcla de polietileno tiene un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores y subgrupos individuales de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen aquí y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el índice en masa fundida (I₂) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos hasta un límite superior de 1, 2, 3, 4 o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno puede tener un índice en masa fundida (I₂) en el intervalo de 0,2 a 5 g/10 minutos; o en la alternativa, de 0,2 a 3 g/10 minutos; o en la alternativa, de 0,5 a 2 g/10 minutos.

40 La composición de mezcla de polietileno tiene un valor de factor de endurecimiento por tensión (SHF) igual o mayor que 1,4 a 1,0 Tasa de deformación de Hencky a 150°C; por ejemplo, un valor de factor de endurecimiento por tensión (SHF) igual o mayor que 1,5 a 1,0 Tasa de deformación de Hencky a 150°C; o en la alternativa, un valor de factor de endurecimiento por tensión (SHF) igual o mayor que 1,6 a 1,0 Tasa de deformación de Hencky a 150°C; por ejemplo, un factor de endurecimiento por tensión (SHF) en el intervalo de 1,4 a 3,0 a 1,0 Tasa de deformación de Hencky a 150°C.

45 El valor de SHF mejorado para las composiciones de mezcla de polietileno de la invención se debe al efecto de endurecimiento por tensión del componente de LDPE en la composición de mezcla de polietileno; proporcionando así un endurecimiento por tensión significativamente más intenso a las composiciones de mezcla de polietileno de la presente invención, dando lugar a una mayor resistencia en masa fundida, una mejor estabilidad de burbujas y una mayor tasa de rendimiento.

50 En una realización, la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm, medido por RMN ¹³C que indica la presencia de carbono C₃ de una ramificación de amilo o C₅ en el LDPE.

55 En otra realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se forma para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora en al menos 15 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

En otra realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se forma para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, el brillo se mejora en al menos 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

Componente de Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

5 La composición de mezcla de polietileno adecuada para la película soplada de acuerdo con la presente invención comprende menor o igual que un 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE); por ejemplo, de un 0,5 a un 4 por ciento en peso; o en alternativa, de un 0,5 a un 3 por ciento en peso; o en alternativa, de 1 a 3,5 por ciento en peso. El polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³; por ejemplo, de 0,915 a 0,925 g/cm³; o en alternativa, de 0,918 a 0,922 g/cm³. El polietileno de baja densidad tiene un índice en masa fundida (I_2) en el intervalo de más de 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 1 a 3 g/10 minutos; o en alternativa, de 1,5 a 2,5 g/10 minutos. El polietileno de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 6 a 10; por ejemplo, de 6 a 9,5; o alternativamente, de 6 a 9; o en alternativa, de 6 a 8,5; o en la alternativa, de 7,5 a 9. Dichas composiciones de polietileno de baja densidad están comercialmente disponibles, por ejemplo, de The Dow Chemical Company.

15 Componente Heterogéneo Lineal de Polietileno de Baja Densidad (hLLDPE)

La composición de mezcla de polietileno adecuada para la película soplada de acuerdo con la presente invención comprende un 90 por ciento en peso o más de un polietileno lineal heterogéneo de baja densidad (hLLDPE); por ejemplo, de un 90 a un 99 por ciento en peso; o en la alternativa de un 95 a un 99 por ciento en peso; o en la alternativa de un 97 a un 99 por ciento en peso. La expresión polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (hLLDPE), tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polietileno lineal de baja densidad que se prepara mediante un sistema catalizador heterogéneo que incluye 2 o más sitios activos para la polimerización.

El hLLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,917 a 0,950 g/cm³ se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,0917, 0,918 o 0,919 g/cm³ hasta un límite superior de 0,930, 0,941, 0,947 o 0,950 g/cm³. Por ejemplo, el hLLDPE puede tener una densidad en el intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³; o en alternativa, de 0,917 a 0,925 g/cm³; o en alternativa, de 0,918 a 0,925 g/cm³; o en alternativa, de 0,918 a 0,922 g/cm³; o en alternativa, de 0,919 a 0,921 g/cm³.

El hLLDPE tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 3,5 a 5.

El hLLDPE tiene un índice en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores y subgrupos individuales de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice en masa fundida (I_2) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos hasta un límite superior de 1, 2, 3, 4 o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el hLLDPE puede tener un índice en masa fundida (I_2) en el intervalo de 0,2 a 5 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,2 a 3 g/10 minutos; o en alternativa, de 0,5 a 2 g/10 minutos.

El hLLDPE puede tener una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 6 a 10. Todos los valores y subgrupos individuales de 6 a 10 se incluyen y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el hLLDPE puede tener una relación de flujo de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 7 a 10; o en la alternativa, de 7 a 9.

El hLLDPE puede tener 2 o más picos en la curva de calentamiento DSC, medida de acuerdo con el método de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

El hLLDPE puede comprender menos del un 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina. Todos los valores y subgrupos individuales de menos de un 35 por ciento en peso se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el hLLDPE puede comprender menos de un 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; o en alternativa, menos de un 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; o en alternativa, menos de un 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina; o en alternativa, menos de un 10 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina.

Los comonomeros de alfa-olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonomeros de alfa-olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonomeros 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 comonomeros de alfa-olefina pueden seleccionarse, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o en la alternativa, el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

El hLLDPE puede comprender al menos un 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subgrupos individuales a partir de al menos un 65 por ciento en peso se incluyen y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el hLLDPE puede comprender al menos un 75 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o en alternativa, al menos un 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o en alternativa, al menos un 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

5 El hLLDPE puede además someterse a formación de compuestos con uno o más componentes adicionales tales como otros polímeros y/o aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores de UV, agentes de nucleación y/o combinaciones de los mismos. El hLLDPE puede contener cualquier cantidad de aditivos. El hLLDPE puede comprender de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento por el peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso combinado de hLLDPE y dichos aditivos.

10 Se puede emplear cualquier reacción de (co) polimerización de etileno convencional para producir el hLLDPE. Dichas reacciones de (co) polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de solución y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

15 Dichos hLLDPE están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial DOWLEX™ de The Dow Chemical Company.

Aditivos

20 La composición de mezcla de polietileno puede comprender además uno o más aditivos adicionales. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes de neutralización basados en hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores de color, uno o más colorantes, uno o más lubricantes, uno o más materiales de relleno, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más coadyuvantes de procesado, uno o más estabilizadores de UV, y/o combinaciones de los mismos. La composición de mezcla de polietileno puede comprender cualquier cantidad de dichos aditivos. La composición de mezcla de polietileno puede comprender de aproximadamente un 0 hasta aproximadamente un 10 por ciento por el peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso total de la composición de mezcla de polietileno.

Producción

30 La composición de mezcla de polietileno se prepara mediante cualquier proceso convencional de mezcla en masa fundida tal como extrusión a través de un extrusor, p. dispositivo de extrusión de husillo simple o gemelar. El LDPE, el hLLDPE y opcionalmente uno o más aditivos pueden mezclarse en masa fundida en cualquier orden a través de uno o más dispositivos de extrusión para formar una composición uniforme de mezcla de polietileno.

Aplicaciones

35 La composición de mezcla de polietileno puede conformarse en una película, por ejemplo, a través de un proceso de película soplada. En una realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, se mejora la tasa de rendimiento al menos un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar; o en alternativa, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento con relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o en alternativa, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad. En una realización, la composición de mezcla de polietileno se puede conformar en una estructura de película soplada multicapa. En otra realización, la composición de mezcla de polietileno se puede conformar en una capa individual o una estructura de película soplada de multicapa asociada a uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas de acuerdo con la presente invención se pueden usar como películas de laminado en las que la película soplada de polietileno se lamina adhesivamente sobre un sustrato tal como películas de polipropileno orientadas biaxialmente (BOPP) o películas de poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente (BOPET), películas de revestimiento, redes sellantes, películas retráctiles y películas elásticas. Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen un espesor en el intervalo de 0,8 a 5 milésimas de pulgada (de 20,3 a 127 micrómetros).

Ejemplos

50 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Los ejemplos de la presente invención demuestran que cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, se mejora la tasa de rendimiento al menos un 6 por ciento con respecto a un polietileno lineal de baja densidad similar; o en alternativa, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento con relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o en alternativa, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

55

Composición de la Invención 1

La Composición de la Invención 1 es una composición de mezcla de polietileno que comprende el producto de mezcla en masa fundida de (a) un 3 por ciento en peso de un componente de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³, como se define adicionalmente en la Tabla 1, proporcionada por The Dow Chemical Company; y (b) un 97 por ciento en peso de un componente heterogéneo de polietileno 1 lineal de baja densidad (hLLDPE 1), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor de fase de disolución única, que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³, y se describe adicionalmente en la Tabla 1, comercialmente disponible bajo el nombre comercial DOWLEX™ 2045G de The Dow Chemical Company. Las propiedades de la Composición de la Invención 1 se miden y se presentan en la Tabla 2.

Composición de la Invención 2

La Composición de la Invención 2 es una composición de mezcla de polietileno que comprende el producto de mezcla en masa fundida de (a) un 3 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³, como se define adicionalmente en la Tabla 1, proporcionado por The Dow Chemical Company; (b) un 97 por ciento en peso de un componente heterogéneo de polietileno 2 lineal de baja densidad (hLLDPE 2) (que incluye 750 partes de DHT-4A por millón de partes del hLLDPE 2), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un Ziegler-Natta en un reactor de fase en disolución única, que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³, y se describe adicionalmente en la Tabla 1, proporcionado por The Dow Chemical Company. Las propiedades de la Composición Inventiva 2 se miden y se presentan en la Tabla 2.

Composición comparativa A

La Composición Comparativa A es un polietileno lineal de baja densidad heterogéneo, que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor de disolución de fase individual, que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³, comercialmente disponible bajo el nombre comercial DOWLEX™ 2045G de The Dow Chemical Company. Las propiedades de la Composición Comparativa 1 se miden y se presentan en la Tabla 2.

Composición Comparativa B

La Composición Comparativa B es un polietileno lineal de baja densidad heterogéneo (que incluye 750 partes de DHT-4A por millón de partes del hLLDPE), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un catalizador Ziegler-Natta en un reactor de disolución de fase individual, que tiene un índice en masa fundida (I_2) de aproximadamente 1,0 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³, proporcionado por The Dow Chemical Company. Las propiedades de la Composición Comparativa 2 se miden y se presentan en la Tabla 2.

35 Películas 1 y 2 de la invención

Las Composiciones de la Invención 1 y 2 se conforman para dar lugar a las Películas de la Invención 1 y 2, respectivamente, a través de un proceso de película soplada basado en las condiciones del proceso presentadas en la Tabla 3. Las Películas de la Invención 1 y 2, películas monocapa, se sometieron a ensayo en cuanto a sus propiedades, y los resultados se presentan en la Tabla 4. Obsérvese que las propiedades de película descritas en la Tabla 4 son para películas formadas a velocidades convencionales de 10 lb/h/in (1,79 kg/h/cm) o 250 lb/h (113,4 kg/h).

Películas comparativas A y B

Las Composiciones Comparativas A y B se conforman para dar lugar a las Películas Comparativas A y B, respectivamente, a través de un proceso de película soplada basado en las condiciones del procedimiento que se indican en la Tabla 3. Las Películas Comparativas A y B, películas monocapa, se someten a ensayo en cuanto a sus propiedades, y los resultados se presentan en la Tabla 4. Obsérvese que las propiedades de la película descritas en la Tabla 4 son para películas preparadas a velocidades convencionales de 10 lb/h/in (1,79 kg/h/cm) o 250 lb/h (113,4 kg/h).

Tabla 1

| | Unidades | Componente LDPE | Componente hLLDPE 1 | Componente hLLDPE 2 |
|---|-------------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| Densidad | g/cm ³ | 0,919 | 0,920 | 0,921 |
| I₂ | g/10 min | 1,85 | 0,97 | 1,01 |
| I₁₀/I₂ | | 14,3 | 7,8 | 7,4 |
| Viscosidad (0,1 rad/s) | Pa.s | 8.863 | 8.757 | 8.089 |
| Viscosidad (1,0 rad/s) | Pa.s | 4.639 | 6.939 | 6.595 |
| Viscosidad (10 rad/s) | Pa.s | 1.658 | 4.085 | 4.008 |
| Viscosidad (100 rad/s) | Pa.s | 464 | 1.606 | 1.618 |
| Tan Delta (0,1 rad/s) | | 3,1 | 9,3 | 10,8 |
| SHF (1.0 s⁻¹ tasa de deformación, 150°C) | | 4,9 | 1,37 | 1,36 |
| Resistencia en masa fundida | cN | 9,2 | 2,9 | 3,0 |
| M_n | g/mol | 11.628 | 24.870 | 26.070 |
| M_w | g/mol | 94.485 | 113.220 | 110.980 |
| M_z | g/mol | 321.061 | 374.000 | 335.200 |
| M_w/M_n | | 8,13 | 4,55 | 4,26 |
| T_{m1} (DSC) | °C | 109,2 | 120,1 | 120,2 |
| T_{m2} (DSC) | °C | | 109,6 | 110,8 |
| T_c (DSC) | °C | 95,7 | 108,1 | 107,8 |
| Calor de fusión | J/g | 136,8 | 147,6 | 150,8 |
| Las propiedades de GPC se basan en la calibración convencional del GPC de alta temperatura. | | | | |

Tabla 2

| Propiedad del polímero | Unidades | Composición Inventiva 1 | Composición Inventiva 2 | Composición comparativa A | Composición Comparativa B |
|--|-------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Densidad | g/cm ³ | 0,920 | 0,921 | 0,920 | 0,921 |
| I ₂ | g/10 min | 0,99 | 0,97 | 0,97 | 1,01 |
| I ₁₀ /I ₂ | | 8,0 | 7,6 | 7,8 | 7,4 |
| Viscosidad (0,1 rad/s) | Pa.s | 8.643 | 8.499 | 8.757 | 8.089 |
| Viscosidad (1,0 rad/s) | Pa.s | 6.788 | 6.760 | 6.939 | 6.595 |
| Viscosidad (10 rad/s) | Pa.s | 3.982 | 4.002 | 4.085 | 4.008 |
| Viscosidad (100 rad/s) | Pa.s | 1.568 | 1.590 | 1.606 | 1.618 |
| Tan Delta (0,1 rad/s) | | 8,8 | 9,8 | 9,3 | 10,8 |
| SHF (1.0 s ⁻¹ tasa de deformación, 150°C) | | 1,69 | 1,67 | 1,37 | 1,36 |
| Resistencia en masa fundida | cN | 4,2 | 4,0 | 2,9 | 3,0 |
| M _n | g/mol | 24.710 | 24.720 | 24.870 | 26.070 |
| M _w | g/mol | 112.110 | 112.800 | 113.220 | 110.980 |
| M _z | g/mol | 355.400 | 352.200 | 374.000 | 335.200 |
| M _w /M _n | | 4,54 | 4,56 | 4,55 | 4,26 |
| T _{m1} (DSC) | °C | 120,8 | 121,2 | 120,1 | 120,2 |
| T _{m2} (DSC) | °C | 110,5 | 111,6 | 109,6 | 110,8 |
| T _c (DSC) | °C | 109,2 | 109,5 | 108,1 | 107,8 |
| Calor de fusión | J/g | 144 | 146,5 | 147,6 | 150,8 |

Las propiedades de GPC se basan en la calibración convencional del GPC de alta temperatura.

Tabla 3

| Fabricación de películas | Unidades | Película de la Invención 1 | Película de la Invención 2 | Película Comparativa A | Película comparativa B |
|---|----------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| Tasa de rendimiento máxima | lbs/h (kg/h) | 377 (171) | 402 (182,3) | 344 (156) | 363 (164,7) |
| Tasa de rendimiento máxima | 1bs/h/inch (kg/h/cm) | 15,1 (1,8) | 16,1 (2,9) | 13,8 (2,5) | 14,5 (2,6) |
| Mejora de la tasa con respecto a la composición comparativa A | % | 9,6 | 16,9 | 0 | 5,5 |
| Velocidad de husillo (RPM) | RPM | 54 | 51 | 48 | 45 |
| Altura de la línea de congelación (FLH-pulgada) | Pulgada (cm) | 54 (137,2) | 59 (149,9) | 43 (109,2) | 63 (160) |
| Aire Externo (%) | % | 54,2 | 54,9 | 49,6 | 47,6 |
| Aire de escape IBC (%) | % | 97,8 | 99,2 | 98,2 | 98,5 |
| IBC Suministro de aire (%) | % | 48,5 | 48,5 | 49,5 | 50 |
| % Corriente a plena carga | % | 5,7 | 6,2 | 5,4 | 6,5 |
| Caballo de potencia | HP (CV) | 7 (7,1) | 7 (7,1) | 6 (6,1) | 7 (7,1) |
| Recipiente P1 (psi) | psi (MPa) | 2.900 (20) | 4.340 (29,9) | 3.000 (20,7) | 4.220 (29,1) |
| Recipiente P2 (psi) | psi (MPa) | 3.770 (26) | 5.320 (36,7) | 3.720 (25,6) | 5.170 (35,6) |
| Recipiente P3 (psi) | psi (MPa) | 4.010 (27,6) | 5.000 (34,4) | 3,940 (27,2) | 4.670 (32,2) |
| Presión de tamiz (psi) | psi (MPa) | 4.120 (28,4) | 4.840 (33,4) | 3,940 (27,2) | 4.420 (30,5) |
| Adaptador P (psi) | psi (MPa) | 1.360 (9,4) | 1.410 (9,7) | 910 (6,3) | 1.000 (6,9) |

Tabla 3 (continuación)

| | | | | | |
|----------------------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Temperatura de fusión. | °F (°C) | 467 (242) | 470 (243) | 459 (237) | 462 (239) |
| Temperatura. Perfil (° F) | | | | | |
| Recipiente T1 | °F (°C)° | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) |
| Recipiente T2 | °F (°C)° | 420 (215) | 420 (215) | 420 (215) | 420 (215) |
| Recipiente T3 | °F (°C)° | 390 (199) | 390 (199) | 390 (199) | 390 (199) |
| Recipiente T4 | °F (°C)° | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) |
| Recipiente T5 | °F (°C)° | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) | 375 (190) |
| Tamiz T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |
| Adaptador T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |
| Bloque T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |
| Boquilla inferior T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |
| Boquilla interna T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |
| Boquilla superior T | °F (°C)° | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) | 450 (232) |

Tabla 4

| Propiedades de la película | Unidades | Película de la Invención 1 | Película de la Invención 2 | Película Comparativa A | Película comparativa B |
|----------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| Espesor de la película | milésima de pulgada (μm) | 2,0 (50,8) | 2,0 (50,8) | 2,0 (50,8) | 2,0 (50,8) |
| Resistencia al impacto de dardo | g | 398 | 259 | 364 | 376 |
| Desgarro: Elmendorf-MD | g/milésima de pulgada ($\text{g}/\mu\text{m}$) | 377 (14,8) | 389 (15,3) | 453 (17,8) | 475 (18,7) |
| Desgarro: Elmendorf-CD | g/milésima de pulgada ($\text{g}/\mu\text{m}$) | 674 (26,5) | 621 (24,8) | 662 (26,1) | 617 (24,3) |
| Resistencia frente a perforación | ft lbf/in ³ (Nm/cm^3) | 275 (22,8) | 243 (20,1) | 318 (26,4) | 302 (25) |
| Turbidez total | % | 12,3 | 13,8 | 17,9 | 18,1 |
| Turbidez interna | % | 3,9 | 4,0 | 4,7 | 4,3 |
| Brillo | % | 54,3 | 49,0 | 42,4 | 40,9 |
| Modulo secante-CD (1 %) | psi (MPa) | 38.769 (267,2) | 41.830 (288,3) | 40.161 (276,8) | 42.020 (289,6) |
| Modulo secante-CD (2 %) | psi (MPa) | 32.371 (267,2) | 34.591 (238,4) | 33.176 (228,7) | 34.805 (239,9) |
| Modulo secante-MD (1 %) | psi (MPa) | 35.541 (245) | 36.102 (248,8) | 36.771 (253,5) | 36.269 (250) |
| Modulo secante-MD (2 %) | psi (MPa) | 30.682 (211,5) | 30.216 (208,3) | 31.593 (217,8) | 30.835 (212,5) |

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

5 Índice en masa fundida

Los índices en masa fundida (I_2 e I_{10}) se midieron de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se presentan en g/10 min.

Densidad

10 Se prepararon muestras para la medición de densidad de acuerdo con ASTM D4703. Las mediciones se realizaron en una hora de prensado de muestras utilizando ASTM D792, Método B.

Reología dinámica de cizalladura

Las muestras se moldearon por compresión para dar lugar a placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo presión de 10 MPa en aire. La muestra se sacó entonces de la prensa y se puso en el mostrador para enfriar.

Se realizaron mediciones de barrido de frecuencia de temperatura constante en un reómetro controlado por esfuerzo ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes de poner a cero la separación. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron después a 2 mm, se recortó la muestra y después se inició el ensayo. El método tiene un retardo adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un intervalo de frecuencia de 0,1-100 rad/s a cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la deformación fue constante al 10 %. La respuesta a la tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$.

10 Resistencia en masa fundida

Las mediciones de la resistencia en masa fundida se realizan en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se somete a extrusión una masa fundida de polímero a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.

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

Viscosidad extensional por EVF

25 La viscosidad extensional se mide mediante un accesorio de viscosidad extensional (EVF) de TA Instruments (New Castle, DE) unido a un reómetro ARES de TA Instruments a tasas de deformación de Hencky de 1,0 s⁻¹ a 150°C.

Preparación de muestras para medición de viscosidad extensional

30 La placa de muestra se preparó sobre una prensa de sobremesa programable Tetrahedron. El programa mantuvo la masa fundida a 177°C durante 5 minutos a una presión de 10⁷ Pa. A continuación se retiró la carcasa revestida de Teflon a la mesa de trabajo para enfriar. Las muestras de ensayo se cortaron con troquel a partir de la placa usando una prensa de perforación y un troquel manual con las dimensiones de 10 x 18 mm² (anchura x longitud). El espesor de la muestra está normalmente dentro del rango de 0,7 ~ 0,9 mm.

Medición de viscosidad extensional

35 El horno de reómetro que encierra el accesorio de EVF se ajusta a una temperatura de ensayo de 150°C durante al menos 60 minutos antes de la puesta a cero de los accesorios. La anchura y el espesor de cada película se miden en tres ubicaciones diferentes de la película y se introducen los valores medios en el programa de ensayo (TA Orchestra- trator versión 7.2). Las densidades de la muestra a temperatura ambiente (0,92 g/cm³) y a la temperatura de ensayo (0,782 g/cm³) también se introducen en el programa de ensayo para permitir que el programa calcule las dimensiones reales de la película a la temperatura de ensayo. La muestra de ensayo de película está unida a cada uno de dos tambores del dispositivo por medio de un pasador. A continuación, se cierra el horno para permitir que la temperatura se equilibre antes de comenzar el ensayo. El ensayo se divide en tres zonas. La primera zona es la zona de pre-estiramiento que estira la película a una tasa de deformación muy baja de 0,005 s⁻¹ durante 11 segundos. El propósito de esta etapa es reducir el pandeo de la película introducido cuando se carga la película. Esto viene seguido de una zona de relajación de 60 segundos para minimizar la tensión introducida en la etapa de pre-estiramiento. La tercera zona es la zona de medición en la que se estira la película a la tasa de deformación de Hencky preestablecida. Los datos recogidos en la tercera zona se utilizan para el análisis.

Factor de endurecimiento de deformación (SHF)

50 "Factor de endurecimiento de deformación" (o "SHF") es la relación de la viscosidad extensional con respecto a tres veces la viscosidad de cizalladura medida en el mismo tiempo de medición y a la misma temperatura. El "tiempo de medición" se define como la relación de 3 con respecto a la tasa de deformación de Hencky aplicada en la medición de viscosidad extensional. Por ejemplo, el tiempo de medición es de 0,3 segundos para una tasa de deformación de 10 s⁻¹, 3,0 segundos para una tasa de deformación de 1 s⁻¹ y/o 30 segundos para una tasa de deformación de 0,1 s⁻¹.

Determinación de Cristalinidad DSC

55 La calorimetría de barrido diferencial (DSC) se puede usar para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura dada para un amplio intervalo de temperaturas. Para los ejemplos, se utiliza un modelo TA Q1000 DSC

(TA Instruments, New Castle, DE) equipado con un accesorio de refrigeración RCS (Sistema de Enfriamiento Refrigerado) y un módulo de toma de muestra automático para realizar los ensayos. Durante el ensayo, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Cada muestra se prensa para dar lugar a una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría entonces a temperatura ambiente (~25°C). Se corta una muestra de 3-10 mg del material enfriado en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se cierra herméticamente. La muestra se somete a prueba para determinar su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determina cambiando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de respuesta frente a la temperatura. La muestra se calienta primero rápidamente a 180°C y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier antecedente térmico previo. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta entonces a 150°C a una tasa de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), el calor de fusión (H_f) y el % de cristalinidad para las muestras de polietileno calculadas usando la Ecuación 1:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = [(H_f / J/g)] / (292 J/g) \times 100 \text{ (Ec. 1.)}$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión máxima se presentan a partir de la segunda curva térmica. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de Permeación de Gel a Alta Temperatura

El sistema de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Waters (Milford, Mass) 150C (otros instrumentos GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recogida de datos se realiza utilizando el soporte lógico Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Data Manager DM400 de 4 canales Viscotek. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación en disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar columnas GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros y 30 cm de largo o cuatro columnas Polymer Labs de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micras y 30 cm (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento de carrusel de muestra se hace funcionar a 140°C y el compartimento de columna se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas GPC se calibra analizando 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones oscila entre 580 y 8.400.000, y los patrones están incorporados en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla de patrón tiene al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se analizan primero y en orden decreciente de componente de peso molecular más alto para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno utilizando la ecuación 2 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \text{ (Ec. 2),}$$

donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (marcado) y B es igual a 1,0. Los expertos en la técnica saben que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de poliestireno amplio. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD o M_w/M_n) y estadísticas relacionadas (generalmente se refiere a los resultados convencionales de GPC o cc-GPC), se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward.

RMN ¹³C

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 / ortodichlorobenceno que contenía 0,025 M Cr(AcAc) de 3 a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm, y purgando después en una caja de N₂ durante 2 horas. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C usando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro

Bruker de 400 MHz equipado con un CryoProbe Bruker Dual DUL de alta temperatura. Los datos se adquirieron a 57-80 horas por cada archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 7,3 segundos (retardo de 6 segundos + tiempo de adquisición de 1,3 segundos), ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento inverso con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado (125°C), y se dejaron equilibrar térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. El número de ramificación se calculó a partir de la integral de la región de pico a 32,7 ppm y su relación relativa del pico de LDPE puro.

Condiciones del ensayo de la película

10 Se miden las siguientes propiedades físicas en las películas producidas:

- **Turbidez total e interna:** Se toman muestras y se preparan para medir la turbidez interna y turbidez general de acuerdo con ASTM D 1746. La turbidez interna se obtuvo mediante el ajuste del índice de refracción utilizando aceite mineral en ambos lados de las películas. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA, Columbia, MD) para el ensayo.

15 • **Brillo a 45°:** ASTM D-2457.

- **Módulo secante al 1 % - MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal):** ASTM D-882.

- **Resistencia al desgarro Elmendorf MD y CD:** ASTM D-1922

- **Resistencia a la tracción MD y CD:** ASTM D-882

- **Fuerza de impacto de dardo:** ASTM D-1709, Método A

20 • **Resistencia a la perforación:** La resistencia a la perforación se mide en un modelo Instron 4201 con la versión 3.10 del soporte lógico de Sintech Testworks. El tamaño de la muestra es de 6" x 6" (15,2 x 15,2 cm) y se hacen 4 mediciones para determinar un valor medio de perforación. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado por ASTM. Se utiliza una celda de carga de 100 lb (45,5 kg) con un porta-muestras redondo de 12,56 pulgadas cuadradas (81 cm²). La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulido de ½" (1,27 cm) de diámetro con una longitud máxima de 7,5" (19 cm). No hay longitud de medida; la sonda está lo más cerca posible de la muestra, pero no la toca. La velocidad de cruceta utilizada es de 10" (25,4 cm)/ minuto. El espesor se mide en el centro de la muestra. Se usan el espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta y la carga máxima para determinar la perforación por medio del soporte lógico. La sonda de perforación se limpia con un "Kim-wipe" después de cada muestra.

Determinación de la tasa máxima de rendimiento de la película soplada

Las muestras de película se recogen a una tasa controlada y una tasa máxima. La tasa controlada es de 250 lb/h (113,4 kg/h), lo que equivale a una velocidad de salida de 10 libras/h/pulgada (44,6 kg/h/cm) de la circunferencia de la boquilla. Obsérvese que el diámetro de la boquilla usada para los ensayos de rendimiento máximo es una boquilla 8" (20,3 cm) de modo que para la tasa controlada, como ejemplo, la conversión entre lb/h (kg/h) y lb/h/pulgada (kg/h/cm) de la circunferencia de la boquilla se muestra en la Ecuación 3. De forma similar, tal ecuación se puede usar para otras tasas, tales como la tasa máxima, sustituyendo la tasa convencional de 250 lb/h (113,4 kg/h) por la tasa máxima en la Ecuación 3 para determinar el valor de libra/h/pulgada (kg/h/cm) de la circunferencia de la boquilla.

40 $\text{lb/h/pulgada (kg/h/cm) de la Circunferencia de la boquilla} = (250 \text{ lb/h}) (113,4 \text{ kg/h}) (8 * \pi) = 10 \text{ (Ec. 3)}$

La tasa máxima para una muestra dada se determina aumentando la tasa de rendimiento hasta el punto en que la estabilidad de la burbuja es el factor limitante. El perfil del extrusor se mantiene para ambas muestras (tasa convencional y tasa máxima), sin embargo la temperatura de fusión es más alta para las muestras de tasa máxima debido al aumento de la tasa de cizalladura. La tasa máxima se determina maximizando tanto el enfriamiento interno de la burbuja como el enfriamiento externo por medio de un anillo de aire. La estabilidad máxima de la burbuja se determina tomando la burbuja hasta el punto en que se observó cualquiera de lo siguiente (a) la burbuja no permanece asentada en el anillo de aire (b) la burbuja comienza a perder su forma (c) la burbuja comienza a transpirar hacia el interior y el exterior o (d) la altura de la línea de congelación se vuelve inestable. En ese momento, la tasa se reduce hasta donde la burbuja se vuelve a asentar sobre el anillo de aire al tiempo que se mantiene la forma de la burbuja y una altura de línea de congelación estacionaria y entonces se toma la muestra. Se ajusta el enfriamiento de la burbuja ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se toma como la tasa de máxima de rendimiento al tiempo que se mantiene la estabilidad de la burbuja.

ES 2 647 624 T3

Se produjeron películas de monocapa. El diámetro de la boquilla es de 8 pulgadas (20,3 cm), el espacio de separación es de 70 milésimas de pulgada (1,8 mm), la relación de soplado es de 2,5 y se usa enfriamiento interno de la burbuja.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de polietileno adecuada para una película soplada que comprende el producto de mezcla en masa fundida de:
- 5 de un 0,5 a un 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,915 a 0,935 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) dentro del intervalo de mayor que 0,8 a menor o igual que 5 g/10 minutos, y una distribución del peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 6 a 10;
- 10 un 90 por ciento en peso o más en de un polietileno lineal de baja densidad heterogéneo que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,917 a 0,950 g/cm³, y un índice en masa fundida (I₂) dentro del intervalo de 0,1 a menos de o igual a 5 g/10 minutos;
- opcionalmente un agente de neutralización basado en hidrotalcita;
- opcionalmente uno o más agentes de nucleación; y opcionalmente uno o más antioxidantes.
- 15 en la que el índice en masa fundida (I₂) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238 a 190°C y con una carga de 2,16 kg; y
- en el que se preparan muestras para la medición de la densidad de acuerdo con ASTM D4703 y las mediciones se realizan en una hora de prensado de la muestra usando ASTM D792, Método B; y
- en la que el polietileno lineal de baja densidad heterogéneo (hLLDPE) se refiere a un polietileno lineal de baja densidad que se prepara mediante un sistema catalizador heterogéneo que incluye dos o más sitios activos para la polimerización.
- 20 2. Un método para formar una película, que comprende formar la composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1 para dar lugar a una película por medio de un proceso de película soplada.
3. Una película soplada que comprende la composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
4. Un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprenden la composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
- 25 5. Un dispositivo de recipiente que comprende:
- (a) uno o más sustratos; y
- (b) una o más capas que comprenden una o más películas sopladas que comprenden la composición de mezcla de polietileno de la reivindicación 1.
- 30 6. Una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm, medido por RMN ¹³C que indica la presencia de carbono C₃ de ramificación de C₅ en el componente de LDPE.
7. Una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que cuando se forma dicha composición de mezcla de polietileno para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, la turbidez total (medida de acuerdo con ASTM D 1746) mejora en al menos un 15 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.
- 35 8. Una de las reivindicaciones precedentes, en la que cuando se forma dicha composición de mezcla de polietileno para dar lugar a una película a través de un proceso de película soplada, el brillo (medido de acuerdo con ASTM D-2457) mejora en al menos un 10 por ciento con respecto a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.