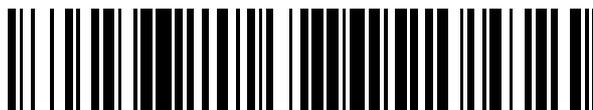


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 530**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014 PCT/US2014/034881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14179103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014 E 14727123 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2992024**

54 Título: **Una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma**

30 Prioridad:
02.05.2013 US 201361818540 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2018

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:
**KAPUR, MRIDULA y
DAVIS, MARK**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 670 530 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma

Campo

La presente invención se refiere a una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma.

5 Antecedentes

Los catalizadores que contienen cromo se usan típicamente para producir composiciones de polietileno que tienen elevada densidad, distribuciones amplias de peso molecular e índices en masa fundida fraccionarios. Con dichas propiedades, se logra una buena operabilidad durante el proceso de polimerización (por ejemplo, sin obstrucciones en el reactor, bajo fenómeno estático). Las composiciones de polietileno de densidad media tienden a mantener una buena operabilidad pero, de igual forma, no muestran una mejora suficiente de las propiedades ópticas para dichos usos finales. Las composiciones de polietileno de baja densidad aportan propiedades ópticas mejoradas pero los reactores de polimerización experimentan mayor obstrucción y fenómenos estáticos.

El documento WO 2005/103095 se refiere a polietileno y una composición de catalizador para su preparación.

15 El documento EP 1 972 642 se refiere a homo- o co-polímeros de etileno con una combinación de procesabilidad y propiedades de tenacidad.

El documento WO 2007/118866 se refiere a polietileno ramificado de densidad baja y media.

El documento WO 99/10415 se refiere a un proceso de modificación de reología o polímeros.

Sumario

La presente invención es una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma.

20 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende: al menos un 95 por ciento en peso de las unidades procedentes de etileno; menos de un 5 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros de α -olefina; en la que dicha composición de polietileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³, una distribución de peso molecular caracterizada por la relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso (Mz/Mw) menor de 5, un índice en masa fundida, I₂ (medido a 190°C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 0,08 a 0,5 g/10 minutos, y un índice en masa fundida bajo carga elevada, I₂₁ (medido a 190°C, 21,6 kg) dentro del intervalo de 10 a 20 g/10 minutos; y en la que la composición de polietileno se produce utilizando un catalizador de óxido de cromo, y en la que la composición de polietileno tiene una insaturación vinílica menor de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en la que la insaturación vinílica se mide de acuerdo con ASTM D6248.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende la composición de polietileno como se describe en la presente memoria, en la que el artículo exhibe una o más de las siguientes propiedades: una pérdida a 45 grados de al menos un 10 %, un brillo total menor de un 60 %.

Breve descripción de los dibujos

35 Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; se comprende, no obstante, que la presente invención no se limita a las configuraciones precisas y a las instrumentalidades mostradas.

La Figura 1 es un gráfico que ilustra la resistencia en masa fundida de los Ejemplos de la Invención 1-5 y Ejemplos Comparativos 1-4.

Descripción detallada

40 La presente invención es una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma. La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención comprende: al menos 95 por ciento en peso de las unidades procedentes de etileno; menos de 5 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más co-monómeros de α -olefina; en la que dicha composición de polietileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³, una distribución de peso molecular caracterizada por la relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso (Mz/Mw) menor de 5, un índice en masa fundida, I₂ (medido a 190°C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 0,08 a 0,5 g/10 minutos, y un índice en masa fundida bajo carga elevada, I₂₁ (medido a 190°C, 21,6 kg) dentro del intervalo de 10 a 20 g/10 minutos; y en la que la composición de polietileno se produce utilizando un catalizador de óxido de cromo, y en la que la composición de polietileno tiene una insaturación vinílica menor de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en la que la insaturación vinílica se mide de acuerdo con ASTM D6248.

Los artículos de acuerdo con la presente invención incluyen artículos que comprenden la composición de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria.

La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención comprende: al menos un 95 en peso de las unidades procedentes de etileno. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde al menos un 95 por ciento en peso quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo la cantidad de unidades procedentes de etileno puede ser de al menos un 95 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de etileno puede ser de al menos un 96 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de etileno puede ser de al menos un 97 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de etileno puede ser de al menos un 98 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de etileno puede ser de al menos un 99 por ciento en peso.

La composición de polietileno de acuerdo con la presente invención comprende: al menos un 95 por ciento en peso de unidades procedentes de menos de un 5 % en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde menos de un 5 por ciento en peso quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la cantidad de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina puede ser menor de un 5 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina puede ser menor de un 4 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina puede ser menor de un 3 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina puede ser menor de un 2 por ciento en peso, o en la alternativa, la cantidad de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina puede ser menor de un 1 por ciento en peso. La composición de polietileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde 0,930 a 0,945 g/cm³ quedan incluidos en la presente memoria y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una densidad con un límite inferior de 0,930, 0,934, 0,938, 0,941 o 0,944 g/cm³ hasta un límite superior de 0,931, 0,925, 0,939, 0,942 o 0,945 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser de 0,930 g/cm³ a 0,945 g/cm³, o en la alternativa, la densidad puede ser de 0,934 g/cm³ a 0,942 g/cm³, o en la alternativa, la densidad puede ser de 0,930 g/cm³ a 0,940 g/cm³, o en la alternativa, la densidad puede ser de 0,938 g/cm³ a 0,945 g/cm³.

La composición de polietileno tiene una distribución de peso molecular caracterizada por la relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso (Mz/Mw) menor de 5. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde menos de 5 quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, Mz/Mw puede ser menor de 5, o en la alternativa, el Mz/Mw puede ser menor de 4,5, o en la alternativa, Mz/Mw puede ser menor de 4.

La composición de polietileno tiene un índice en masa fundida, I_2 (medido a 190°C, 2,16 kg), dentro del intervalo de 0,08 a 0,5 g/10 minutos. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde 0,08 a 0,5 g/10 minutos (g/10 minutos) quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el I_2 puede ser desde un límite inferior de 0,08, 0,1, 0,2, 0,3 o 0,4 g/10 minutos hasta un límite superior de 0,1, 0,2, 0,32, 0,44 o 0,5 g/10 minutos. Por ejemplo, el I_2 puede variar desde 0,08 hasta 0,5/10 minutos, o en la alternativa, el I_2 puede variar desde 0,08 hasta 0,25 g/10 minutos, o en la alternativa, el I_2 puede variar desde 0,25 hasta 0,5 g/10 minutos, o en la alternativa, el I_2 puede variar desde 0,1 a 0,4 g/10 minutos.

La composición de polietileno tiene un índice en masa fundida bajo carga elevada, I_{21} (medido a 190°C, 21,6 kg), dentro del intervalo de 10 a 20 g/10 minutos. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde 10 a 20 g/10 minutos (g/10 minutos) quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el I_{21} puede ser desde un límite inferior de 10, 12, 14, 16 o 18 g/10 minutos hasta un límite superior de 11, 13, 15, 17, 19 o 20 g/10 minutos. Por ejemplo, el I_{21} puede variar desde 10 hasta 20 g/10 minutos, o en la alternativa, el I_{21} puede variar desde 15 hasta 20 g/10 minutos, o en la alternativa, el I_{21} puede variar desde 10 hasta 15 g/10 minutos, o en la alternativa, el I_{21} puede variar desde 12 a 18 g/10 minutos.

La composición de polietileno se produce utilizando un catalizador basado en óxido de cromo. Los catalizadores basados en óxido de cromo útiles en la producción de la composición de polietileno de acuerdo con las realizaciones divulgadas en la presente memoria incluyen los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 4.011.382. Dichos catalizadores basados en óxido de cromo (CrO₃) pueden formarse por medio de deposición de un compuesto de cromo apropiado, compuesto de titanio, y opcionalmente un compuesto de flúor sobre un soporte seco, y a continuación mediante activación de la composición resultante por medio de calentamiento al aire u oxígeno a una temperatura de 300°C a 900°C, durante al menos 2 horas. Los compuestos de cromo que se pueden usar incluyen CrO₃ y otros compuestos que contienen cromo que se pueden convertir en CrO₃ mediante las condiciones de preparación de catalizador, incluyendo por ejemplo, acetil acetato de cromo, nitrato crómico, acetato crómico, cloruro crómico, sulfato crómico y cromato de amonio. Otros compuestos de cromo incluyen los divulgados en las patentes de Estados Unidos Nos. 2.825.721 y 3.622.521. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido de cromo comprende más de cero a un 2,5 por ciento en peso de flúor. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde más de cero hasta un 2,5 por ciento en peso de flúor quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, cuando está presente, el flúor puede ser desde un límite inferior de 0,01, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2 o 2,5 por ciento en peso hasta un límite superior de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2 o 2,5 por ciento en peso, basado en el peso total del soporte y

el catalizador. El catalizador basado en óxido de cromo puede tener de un 0,05 a un 3,0 por ciento de cromo, basado en el peso total del soporte y el catalizador. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde un 0,05 a un 3,0 por ciento en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de cromo puede ser desde un límite inferior de un 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2 o 2,5 por ciento en peso hasta un límite superior de 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 o 3,0 por ciento en peso, basado en el peso total del soporte y el catalizador. El catalizador basado en óxido de cromo puede tener desde un 1,5 a un 9,0 por ciento en peso de titanio, basado en el peso total del soporte y el catalizador. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde un 1,5 a un 9,0 por ciento en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad de titanio puede ser desde un límite inferior de 1,5, 2,5, 3,5, 4,5, 6,5 7,5 o 8,5 por ciento en peso hasta un límite superior de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9 por ciento en peso, basado en el peso total del soporte y el catalizador.

La presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, en la que la composición de polietileno tiene una insaturación vinílica menor de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de polietileno. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde menos de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal del polietileno se divulgan en la presente memoria. La insaturación vinílica es menor de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal del polietileno, o en la alternativa, la insaturación vinílica puede ser menor de 0,95 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de polietileno, o en la alternativa, la insaturación vinílica puede ser menor de 0,93 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal del polietileno, o en la alternativa, la insaturación vinílica puede ser menor de 0,9 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal del polietileno. En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que la composición de polietileno tiene una insaturación vinílica de al menos 0,5 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de polietileno.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja (η^*), determinadas a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C , de al menos $100.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde al menos $100.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C de al menos $100.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener un η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C de al menos $105.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener un η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C de al menos $110.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener un η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C de al menos $112.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que la composición de polietileno puede tener un η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C de no más de $300.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que la composición de polietileno tiene una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C mayor de 85. Todos los valores y sub-intervalos individuales mayores de 90 quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C mayor de 85, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C mayor de 90, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C mayor de 94, o en la alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C mayor de 96. En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que la composición de polietileno tiene una relación de η^* a $0,02 \text{ s}^{-1}$ y 190°C a η^* a 200 s^{-1} y 190°C menor de 250.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo exhibe una o más de las siguientes propiedades: un brillo a 45 grados de al menos un 10 %, un brillo total menor de un 60 %. Todos los valores y sub-intervalos individuales desde al menos un 10 % quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el artículo puede tener un brillo a 45 grados de al menos un 10 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo a 45 grados de al menos un 12 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo a 45 grados de al menos un 14 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo a 45 grados de al menos un 15 %. Todos los valores y sub-intervalos individuales menores de un brillo total de 60 % quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el artículo puede tener un brillo menor de un 60 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo menor de un 58 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo menor de un 55 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo menor de un 50 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo menor de un 45 %, o en la alternativa, el artículo puede tener un brillo menor de un 44 %.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es un artículo moldeado por soplado y extrusión.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es una película que comprende una capa que comprende una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es una película que es una película retráctil.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es una película que es un saco de transporte para mercancías pesadas.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno y artículos preparados a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones divulgadas en la presente memoria, exceptuando que el artículo es una película que es una composición de polietileno que además comprende uno o más aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en coadyuvantes de procesado, neutralizantes de ácido, estabilizadores UV, antioxidantes, estabilizadores de proceso, desactivadores de metal, aditivos para mejorar la resistencia oxidativa o de cloro, pigmentos y colorantes.

20 Se puede emplear cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir la composición de polietileno de la invención. Dichas reacciones de (co)polimerización de etileno convencional incluyen, pero sin limitarse a, un proceso de polimerización en fase gas, un proceso de polimerización en fase de suspensión, un proceso de polimerización en fase líquida y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitados, reactores por lotes en paralelo, serie, y/o cualesquiera combinaciones de los mismos. En la alternativa, la composición de polietileno de la invención puede producirse en un reactor de alta presión por medio de un sistema de catalizador de coordinación. Por ejemplo, la composición de polietileno de la invención de acuerdo con la presente invención se puede producir por medio de un proceso de polimerización en fase gas en un reactor de fase gas; no obstante, la presente invención no se limita a ello, y se pueden emplear cualesquiera procesos de polimerización. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Preferentemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor en fase gas de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización es un reactor de polimerización continua que comprende una corriente de alimentación o un ciclo de gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros tales como una o más α -olefinas que fluyen de forma continua a través del reactor de polimerización a través de cualquier medio apropiado.

35 En la producción, se alimenta de forma continua un catalizador de óxido de cromo, tal y como se describe a continuación, con detalles adicionales, etileno, opcionalmente uno o más co-monómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente O_2 , opcionalmente uno o más gases inertes y/o líquidos, por ejemplo, N_2 , isopentano, hexano y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, por ejemplo, estearil amina etoxilada, en un reactor, por ejemplo, un reactor en fase gas de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga, tanques de sobrecarga, tanques de purga y/o compresores de reciclaje. La temperatura en el reactor está típicamente dentro del intervalo de 70 a 115°C, preferentemente de 75 a 110°C, más preferentemente de 75 a 100°C, y la presión está dentro del intervalo de 1,52 MPa a 3,04 MPa (de 15 a 30 atmósferas (atm)), preferentemente de 1,72 MPa a 2,63 MPa (de 17 a 26 atmósferas). Una placa de distribuidor en la parte inferior del lecho de polímero proporciona un flujo uniforme del monómero que fluye en sentido ascendente, comonómero, corriente de gases inertes. También se puede proporcionar un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas de comonómero. El reactor cilíndrico vertical de lecho fluidizado, puede tener forma de matraz en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; de este modo, se permite que el polímero granular se separe de los gases que fluyen en sentido ascendente. Posteriormente, los gases que no han reaccionado se enfrían para retirar el calor de polimerización, se re-comprimen y posteriormente se reciclan a la parte inferior del reactor. Una vez que se han retirado los hidrocarburos residuales, y se transporta la resina bajo N_2 hasta una recipiente de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de cualesquiera reacciones catalizadas residuales con O_2 antes de exponer la composición de polietileno de la invención a oxígeno. La composición de polietileno de la invención se puede transferir a continuación hasta un extrusor con objeto de experimentar formación de pellas. Dichas técnicas de formación de pellas se conocen de forma general. La composición de polietileno de la invención puede someterse a tamizado en masa fundida de forma adicional. Después del proceso de fusión en el extrusor, la composición en masa fundida se hace pasar a través de uno o más tamices activos (colocados en serie de más de uno), presentando cada tamiz activo un tamaño de retención micrométrico (μm) de aproximadamente 2 a aproximadamente 400 (de 2 a 4 x 10⁻⁵ m), y preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 300 (de 2 a 3 x 10⁻⁵ m), y lo más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 70 (de 2 a 7 x 10⁻⁶ m), a un flujo másico de 1,0 a aproximadamente 20 kg/m² (de

aproximadamente 5 a aproximadamente 10 libras/h/pulgada²). El tamizado en masa fundida adicional se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 6.485.662.

5 En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se hace pasar una corriente monomérica a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación fluida con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción incluye un lecho de partículas poliméricas en desarrollo, partículas poliméricas formadas y partículas de composición de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos de modificación y polimerizables en forma de corriente de relleno y fluido de reciclaje a través de la zona de reacción. Preferentemente, la corriente de relleno incluye un monómero polimerizable, lo más preferentemente etileno y al menos otra α -olefina, y también puede incluir agentes de condensación como se conoce en la técnica y se divulga, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.543.399, 5.405.922 y 5.462.999.

10 El lecho fluidizado tiene un aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven de forma individual, preferentemente partículas de polietileno, como las creadas por medio de percolación de gas a través del lecho. La disminución de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido entre el área de corte transversal. De este modo, depende de la geometría del reactor. Para mantener el lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad de gas superficial a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferentemente, la velocidad de gas superficial es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. De manera común, la velocidad de gas superficial no supera 1,5 m/s y en algunas realizaciones, no más de 0,33 m/s (0,76 pies/s) es suficiente.

15 En general, la relación de altura con respecto a diámetro de la zona de reacción puede variar dentro del intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a relaciones más grandes o más pequeñas, y depende de la capacidad de producción deseada. El área de corte transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicado por el área de corte transversal de la zona de reacción.

20 La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interno más grande que la zona de reacción, y puede tener una forma cónica con reducción progresiva. Esta reducción de la velocidad de gas disminuye las partículas atrapadas en el interior del lecho, reduciendo de este modo la cantidad de partículas atrapadas que fluyen a partir del reactor. El gas que abandona la cabecera del reactor es la corriente de gas de reciclaje.

25 La corriente de reciclaje se comprime en un compresor y posteriormente se hace pasar a través de una zona de intercambiador de calor donde se retira el calor antes de devolver la corriente al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser de tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear intercambiadores de calor para rebajar la temperatura de la corriente de gas de ciclo por etapas. También es posible ubicar el compresor aguas abajo del intercambiador de calor o en un punto intermedio entre diversos intercambiadores de calor. Tras el enfriamiento, la corriente de reciclaje se hace volver al reactor a través de una línea de entrada de reciclaje. La corriente de reciclaje enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

30 Preferentemente, la corriente de reciclaje se hace volver al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa distribuidora de gas. Preferentemente, se instala un deflector de gas en la entrada del reactor para evitar que las partículas poliméricas presentes se depositen y se aglomeren para dar lugar a una masa sólida y con el fin de evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor, así como también para facilitar las transiciones sencillas entre los procesos, las que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y las que no y viceversa. Dichos deflectores se describen en la patente de Estados Unidos N.º 4.933.149 y N.º 6.627.713.

35 El sistema de catalizador basado en óxido de cromo usado en el lecho fluidizado se almacena preferentemente para el servicio en un depósito bajo atmósfera de gas, que es inerte con respecto al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema de catalizador basado en óxido de cromo se puede añadir al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y con cualquier medio apropiado, y se añade preferentemente al sistema de reactor ya sea de forma directa al lecho fluidizado o aguas abajo del último intercambiador de calor, es decir el intercambiador más lejano aguas abajo con respecto al flujo, en la línea de reciclaje, en cuyo caso el activador se alimenta al lecho o a la línea de reciclaje a partir del dispensador. El sistema de catalizador basado en óxido de cromo se inyecta al interior del lecho en un punto por encima de la placa de distribuidor. Preferentemente, el sistema de catalizador basado en óxido de cromo se inyecta en un punto del lecho en el que tiene lugar una buena mezcla con las partículas de polímero. La inyección del sistema de catalizador basado en óxido de cromo en un punto por encima de la placa de distribución proporciona una operación satisfactoria del reactor de polimerización de lecho fluidizado.

40 Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de diversas formas incluyendo, sin limitarse a, inyección directa a través de una boquilla en el lecho o en la línea de gas de ciclo. Los monómeros se pueden dispersar sobre la parte superior de lecho a través de una boquilla ubicada por encima del lecho, lo que puede contribuir a eliminar cierto arrastre de finos por parte de la corriente de gas de ciclo.

45 El fluido de relleno se puede alimentar al lecho a través de una línea separada al reactor. La composición de la corriente de relleno viene determinada por el analizador de gas. El analizador de gas determina la composición de la

corriente de reciclaje, y la composición de la corriente de relleno se ajusta, por consiguiente, para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El analizador de gas puede ser un analizador de gas convencional que determina la composición de la corriente de reciclaje para mantener las relaciones de los componentes de la corriente de alimentación. Dicho equipo se encuentra comercialmente disponible a partir de una amplia diversidad de fuentes. El analizador de gas está típicamente ubicado para recibir el gas procedente de un punto de toma de muestra ubicado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

La tasa de producción de la composición de polietileno de la invención puede controlarse de forma conveniente ajustando la tasa de inyección de la composición de catalizador, inyección de activador o ambas. Debido a que cualquier cambio en la tasa de inyección de la composición de catalizador modificará la tasa de reacción y, de este modo, la tasa a la cual se genera el calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclaje que penetra en el reactor se ajusta para acomodar cualquier cambio en la tasa de generación de calor. Esto garantiza el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa de ambos en el lecho fluidizado y el sistema de enfriamiento de la corriente de reciclaje es, por puesto, útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho de forma que sea posible permitir al operación o al sistema de control automático convencional llevar a cabo un ajuste de la temperatura de la corriente de reciclaje.

Bajo un conjunto concreto de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante por medio de la extracción de una parte del lecho en forma de producto a la tasa de formación del producto polimérico en forma de partículas. Debido a que la generación de calor está directamente relacionada con la tasa de formación de producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura de fluido a la entrada y la temperatura de fluido a la salida, es indicativa de la tasa de formación de la composición de polietileno de la invención a una velocidad de fluido constante si no está presente líquido vaporizable, o éste es despreciable, en el fluido de la entrada.

En la descarga del producto polimérico particular del reactor, resulta deseable y preferido separar el fluido del producto y mandar de nuevo el fluido a la línea de reciclaje. Existen numerosas formas conocidas en la técnica para lograr esta separación. Los sistemas de descarga de producto que se pueden emplear de forma alternativa se divulgan y reivindican en la patente de Estados Unidos N.º 4.621.952. Dicho sistema emplea típicamente al menos un par de tanques (paralelo) que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que presentan una fase de gas separada que se envía desde la parte superior del tanque de sedimentación hasta un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.

En la realización del reactor de fase gas de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del proceso de lecho fluidizado de la presente memoria varía desde 70°C o 75°C, o 80°C o 90°C o 95°C o 100°C o 110°C o 115°C, en el que el intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más elevada que resulte viable, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno de la invención dentro del reactor y que puede tener lugar la obstrucción en el reactor o en la línea(s) de reciclaje.

El proceso de la presente invención resulta apropiado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades procedentes de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos uno o más de otras unidades derivadas de olefina(s).

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

El comonomero, por ejemplo uno o más comonomeros de α -olefina, si está presente en el reactor de polimerización, está presente en cualquiera cantidad que logre la incorporación en peso deseada en porcentaje de comonomero al interior del polietileno terminado. Esto se expresa como relación en moles de un comonomero con respecto a etileno como se describe en la presente memoria, que es la relación de la concentración de gas de moles de comonomero en el gas de ciclo con respecto a la concentración de gas de moles de etileno en el gas de ciclo.

También se puede añadir hidrógeno al(a los) reactor(es) de polimerización para controlar las propiedades finales (por ejemplo, I_{21} y/o I_2) de la composición de polietileno de la invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. Se prepararon los Ejemplos de la Invención 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-4. Las condiciones del reactor y los tipos de catalizador se muestran en la Tabla 1A para los Ejemplos de la Invención. La Tabla 1B proporciona las condiciones del reactor y el tipo de catalizador para el Ejemplo Comparativo 3. La Tabla 1C proporciona las condiciones del reactor y el tipo de catalizador para el Ejemplo Comparativo 1 y la Tabla 1D proporciona las condiciones del reactor y el tipo de catalizador para el Ejemplo Comparativo 4. Los catalizadores UCAT™ G150, UCAT™ B-300, UCAT™ B-375 y UCAT™ B-400 se encuentran comercialmente disponibles en Univation

ES 2 670 530 T3

Technologies. Se estabilizaron las resinas de los Ejemplos de la Invención y Comparativos con antioxidantes.

Tabla 1A

CATALIZADOR	UCAT™ B-375	UCAT™ B-375	UCAT™ B-300	UCAT™ B-300	UCAT™ B-400
EJEMPLO	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5
CONDICIONES DE REACCIÓN					
Temp. °C	94,6	94,5	95,4	95,4	97,7
Presión, MPa (psig)	2,4 (348)	2,4 (348)	2,41 (349)	2,4 (348)	2,4 (348)
Presión parcial de C ₂ MPa, (psi)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)	1,52 (220)
Relación Molar H ₂ /C ₂	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
Relación Molar C ₆ /C ₂	0,013	0,013	0,013	0,013	0,011
% en moles de isopentano	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
O ₂ /C ₂ (ppbv)	90	90	175	175	175
Tasa de producción, kg/h (libras/h)	11,6 (25,6)	12,9 (28,5)	13,2 (29,2)	13,3 (29,3)	17,0 (37,5)
Peso del lecho, kg (libras)	57,2 (126)	56,7 (125)	63,5 (140)	63,5 (140)	72,6 (160)
FBD (densidad aparente fluidizada), kg/m ³ (libras/pie ³)	248,3 (15,5)	254,7 (15,9)	280,3 (17,5)	286,7 (17,9)	310,8 (19,4)
Volumen de lecho, m ³ (pies ³)	0,23 (8,1)	0,22 (7,9)	0,23 (8,0)	0,22 (7,8)	0,23 (8,2)
Tiempo de residencia, h	4,9	4,4	4,8	4,8	4,3
STY (rendimiento de tiempo y espacio), kg/h/m ³ (libras/h/pie ³)	51,3 (3,2)	57,7 (3,6)	59,3 (3,7)	59,3 (3,7)	73,7 (4,6)

Tabla 1B

CATALIZADOR	UCAT™ G-150
EJEMPLO	Ej. Comp. 3
CONDICIONES DE REACCIÓN	
Temp. °C	93,5-99,5
Presión, MPa (psig)	2,4 (348)
Presión parcial de C ₂ MPa, (psi)	1,45-1,79 (210-260)
Relación Molar H ₂ /C ₂	0,050
Relación Molar C ₆ /C ₂	0,011-0,021

ES 2 670 530 T3

Isopentano, %	0,0-4,0
O ₂ /C ₂ (ppbv)	20
Tasa de producción, kg/h (libras/h)	18.144-27.216 (40.000-60.000)
FBD, kg/m ³ (libras/pie ³)	320,4-368,4 (20,0-23,0)
Altura de lecho, m (pies)	14,6-15,2 (48-50)
Tiempo de residencia, h	3,25-4,5
STY, kg/h/m ³ (libras/h/pie ³)	72,1-96,1 (4,5-6,0)

Tabla 1C

CATALIZADOR	UCAT J™	
EJEMPLO	Ej. Comp. 1	
CONDICIONES DE REACCIÓN	Reactor 1	Reactor 2
Temp. °C	80	95
Presión, MPa (psig)	1,85 (268)	2,23 (324)
Presión parcial de C ₂ MPa, (psi)	0,28 (40)	0,52 (75)
Relación Molar H ₂ /C ₂	0,03	0,6
Relación Molar C ₆ /C ₂	0,066	0,025
% de isopentano	12,75	12,5
Tasa de producción, kg/h (Mlibras/h)	21.908.511 (48,3)	19.504.472 (43,0)
FBD, kg/m ³ (libras/pie ³)	232,3 (14,5)	304,4 (19,0)
Altura de lecho, m (pies)	10,4 (34)	14,3 (47)
Tiempo de residencia, h	1,9	2,0
STY, kg/h/m ³ (libras/h/pie ³)	126,5 (7,9)	80,1 (5,0)

Tabla 1D

CATALIZADOR	UCAT™ G-150
EJEMPLO	Ej. Comp. 4
CONDICIONES DE REACCIÓN	
Temp. °C	93,8
Presión, MPa (psig)	2,4 (348)
Presión parcial de C ₂ MPa, (psi)	1,52 (220)
Relación Molar H ₂ /C ₂	0,050
Relación Molar C ₆ /C ₂	0,018
% en moles de Isopentano	2,0
O ₂ /C ₂ (ppbv)	0
Tasa de producción, kg/h (libras/h)	15,4 (34,0)

ES 2 670 530 T3

Peso del lecho, kg (libras)	72,1 (159)
FBD (densidad aparente fluidizada), kg/m ³ (libras/pie ³)	320,4 (20,0)
Volumen de lecho, m ³ (pies ³)	0,22 (7,9)
Tiempo de residencia, h	4,7
STY (rendimiento de tiempo y espacio), kg/h/m ³ (libras/h/pie ³)	68,88 (4,3)

Las Tablas 2 y 3 proporcionan las características de polímero para cada uno de los Ejemplos de la Invención 1-5 y Ejemplos Comparativos 1-4, respectivamente.

Tabla 2

Muestra	Ej. Inv. 1	Ej. Inv. 2	Ej. Inv. 3	Ej. Inv. 4	Ej. Inv. 5
Configuración de reactor	Individual	Individual	Individual	Individual	Individual
Proceso	Fase gas				
Catalizador	UCAT™ B-375	UCAT™ B-375	UCAT™ B-300	UCAT™ B-300	UCAT™ B-400
Densidad, g/cm ³	0,9372	0,9369	0,9367	0,9366	0,9364
I ₂ , g/10 minutos	0,11	0,11	0,12	0,13	0,14
I ₅ , g/10 minutos	0,61	0,67	0,73	0,98	0,68
I ₁₀ , g/10 minutos	2,64	2,62	2,51	2,62	2,77
I ₂₁ , g/10 minutos	14,02	15,65	15,36	15,31	13,67
T _c , °C	113,9	114,0	113,8	113,9	114,3
ΔH crist., J/g	175,7	174,9	174,5	168,3	175,1
T _m , °C	125,4	125,1	125,6	125,5	125,4
ΔH fund., J/g	176,5	176,8	175,4	172,2	176,5
Vinilos por cada 1000 carbonos (ASTM D6248)	0,941	0,944	0,927	0,93	0,853

Tabla 3

Muestra	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
Configuración de reactor	Dual	Individual	Individual	Individual
Proceso	Fase gas	--	Fase gas	Fase gas
Tipo de catalizador o catalizador	Ziegler-Natta	--	UCAT™ G-150	UCAT™ G-150
Densidad, g/cm ³	0,9407	0,937	0,9398	0,9366
I ₂ , g/10 minutos	0,15	0,25	0,14	0,20
I ₅ , g/10 minutos	0,52	1,09	0,85	1,04
I ₁₀ , g/10 minutos	1,87	3,82	2,94	3,92

ES 2 670 530 T3

I_{21} , g/10 minutos	8,75	19,26	18,59	22,54
T_c , °C	115,9	114,9	115,4	114,4
$\Delta H_{\text{crist.}}$, J/g	181,3	178,2	183,7	175,6
T_m , °C	128,5	126,0	126,0	125,7
$\Delta H_{\text{fund.}}$, J/g	186,2	180,6	184,7	175,6
Vinilos por cada 1000 carbonos (ASTM D6248)	0,168	1,031	1,3	0,952

El Ej. Comp. 2 es una resina de polietileno de media densidad comercialmente disponible en Chevron Phillips Chemical Company LP, con el nombre comercial de MARFLEX HHM TR-130.

Condiciones de Fabricación de Película

- 5 Se fabricaron películas sopladas de mono capa a partir de las resinas comparativas y de la invención en un extrusor de 8,89 cm (3 1/2 pulgadas), 30:1 I/D Sterling. La línea de extrusión se equipa con enfriamiento de burbuja interna. Las condiciones adicionales de fabricación de película incluyen:

Diámetro de boquilla: 20,32 cm (8 pulgadas)

Separación de boquilla: 1,78 mm (70 milésimas de pulgada)

- 10 Tasa: 267-9-285,7 kg/h/min (15-16 libras/h/pulgada)

BUR: 2,5:1

Espesor de película: 0,05 mm (2 milésimas de pulgada)

Deposición horizontal: 79,76 cm (31,4 pulgadas)

Las condiciones adicionales se proporcionan en la Tabla 4.

15

Tabla 4

Muestra	Temperatura de fusión (°C) (°F)	Exploración de la presión de fusión (MPa) (psi)	Adaptador de Presión de fusión (MPa) (psi)	Tasa/rpm	Tasa (kg/h) (libras/h)
Ej. Comp. 2	261 (502)	30,89 (4.480)	12,48 (1.810)	6,5	175,5 (387)
Ej. Comp. 3	258 (497)	28,20 (4.090)	10,96 (1.590)	5,9	175,5 (387)
Ej. Comp. 4	257 (494)	27,03 (3.920)	12,34 (1.790)	6,1	174,6 (385)
Ej. Inv. 1	258 (496)	28,20 (4.090)	10,89 (1.580)	6,7	175,1 (386)
Ej. Inv. 2	258 (496)	27,10 (3.930)	12,48 (1.810)	6,4	176,0 (388)
Ej. Inv. 3	260 (500)	29,23 (4.240)	13,03 (1.890)	6,4	175,5 (387)
Ej. Inv. 4	260 (500)	29,23 (4.240)	12,76 (1.850)	6,4	174,6 (385)
Ej. Inv. 5	261 (502)	30,13 (4.370)	10,20 (1.480)	6,6	175,1 (386)

Los datos de peso molecular para cada uno de los Ejemplos Comparativos y de la Invención se muestran en la Tabla 5. La Tabla 6 muestra los datos de propiedades viscoelásticas para cada uno de los Ejemplos Comparativos y de la Invención. La Tabla 7 proporciona los datos de propiedades ópticas para cada uno de los Ejemplos de la Invención y Ejemplos Comparativos 2-4.

20

Tabla 5

	GPC Convencional				
	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw
Ej. Comp. 1	19.720	184.160	724.500	9,3	3,9
Ej. Comp. 2	11.420	150.030	756.800	13,1	5,0
Ej. Comp. 3	8.390	161.240	996.800	19,2	6,2
Ej. Comp. 4	9.480	163.350	1.031.000	17,2	6,3
Ej. Inv. 1	9.530	121.580	493.700	12,8	4,1
Ej. Inv. 2	9.870	120.960	485.700	12,3	4,0
Ej. Inv. 3	10.560	125.380	519.100	11,9	4,1
Ej. Inv. 4	9.990	127.160	563.400	12,7	4,4
Ej. Inv. 5	11.160	128.980	536.900	11,6	4,2

Tabla 6

Muestra	η^* a 0,02 s ⁻¹ , 190°C (Pa·s)	$(\eta^*$ a 0,02 s ⁻¹ , 190°C) / $(\eta^*$ a 200 s ⁻¹ , 190°C)	tan delta a 0,02 s ⁻¹ , 190°C	$(\tan \delta$ a 0,02 s ⁻¹ , 190°C) / $(\tan \delta$ a 200 s ⁻¹ , 190°C)
Ej. Comp. 1	71.395	45	3,33	5,56
Ej. Comp. 2	60.975	54	2,11	3,14
Ej. Comp. 3	96.313	105	1,38	2,23
Ej. Comp. 4	83.071	83	1,61	2,47
Ej. Inv. 1	144.818	136	1,31	2,10
Ej. Inv. 2	140.184	134	1,31	2,09
Ej. Inv. 3	119.469	109	1,42	2,22
Ej. Inv. 4	114.078	104	1,45	2,24
Ej. Inv. 5	112.019	98	1,47	2,27

Tabla 7

Muestra	Brillo Total	Brillo Externo	Brillo a 45°
	ASTM D1003	ASTM D1003	ASTM D2457
	%	%	%
Ej. Comp. 2	63	56	9
Ej. Comp. 3	67	60	11
Ej. Comp. 4	71	63	8
Ej. Inv. 1	39	35	16
Ej. Inv. 2	38	34	17
Ej. Inv. 3	40	35	16
Ej. Inv. 4	41	36	15
Ej. Inv. 5	40	36	16

Como se puede apreciar por medio de lo anterior y las Figuras 1-3, la composición de la invención tiene como resultado un artículo moldeado con equilibrio de propiedades ópticas buenas, por ejemplo bajo brillo y elevada claridad, y resistencia en masa fundida.

Métodos de Ensayo

5 Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

Se midió la densidad de resina por medio del método de desplazamiento de Arquímedes, ASTM D792, Método B, en isopropanol. Se midieron las muestras de ensayo con una hora de moldeo, tras acondicionamiento en baño de isopropanol, a 23°C, durante ocho minutos, para lograr un equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se
10 moldearon por compresión de acuerdo con ASTM D4703, Anexo A-1 por el Procedimiento C.

Caudal en Masa Fundida por medio de Plastómero de Extrusión

Se llevaron a cabo las mediciones de caudal en masa fundida de acuerdo con ASTM D1238, Condición de 190°C, 2,16 kg, Condición de 190°C, 5 kg, Condición de 190°C, 10 kg, y Condición de 190°C, 21,6 kg, que se conocen como I_2 , I_5 , I_{10} e I_{21} , respectivamente. El caudal en masa fundida es inversamente proporcional al peso molecular del
15 polímero. De este modo, cuanto mayor sea el peso molecular del polímero, más bajo es el caudal en masa fundida, aunque la relación no sea lineal.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La temperatura de fusión pico (T_m), el calor de fusión (ΔH_m), la temperatura de cristalización pico (T_c) y el calor de cristalización (ΔH_c), se generaron por medio de Instrumentos TA Modelo Q1000 DSC, equipados con un accesorio de enfriamiento RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestra. Se usó
20 en todo momento un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Se presionó la muestra para dar lugar a una película fina usando una prensa a 175°C y 10,3 MPa (1500 psi) de presión máxima durante aproximadamente 15 segundos, posteriormente se enfrió al aire a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se cortó un disco de "6 mm de diámetro" (aproximadamente de 3 a 10 mg) a partir de la película usando una perforadora de orificios de
25 papel, se pesó hasta lo más próximo de 0,001 mg, se colocó en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y posteriormente se cerró con tapa corrugada.

Se investigó el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperaturas. Se calentó la muestra rápidamente hasta 180°C, y se mantuvo isotérmica durante tres minutos, con el fin de retirar cualquier historia térmica previa. A continuación, se enfrió la muestra hasta -40°C, a una tasa de enfriamiento de 10°C/minuto, y se
30 mantuvo a -40°C durante tres minutos. Posteriormente, se calentó la muestra a 150°C a una tasa de calentamiento de 10°C/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Se determinaron T_c y ΔH_c a partir de la curva de enfriamiento, y se determinaron T_m y ΔH_m a partir de la curva de segundo calentamiento.

Peso molecular (MW) y Determinación de Distribución de Peso Molecular (MWD) por medio de GPC

Datos Convencionales a partir de Detector Triple GPC

35 Se usó un sistema de Cromatografía de Permeabilidad de Gel con Detector triple de alta temperatura (3D-GPC) de Waters (Mildford, MA) que consistió en un cromatógrafo de alta temperatura, equipado con un detector de infra-rojos (IR4 de PolymerChar, Valencia, España). Se midió la concentración con el detector de infra-rojos.

Se llevó a cabo la recogida de datos usando un software Viscotek TriSEC Versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El disolvente portador fue 1,2,4-triclorobenceno (TCB). El sistema se equipó con un dispositivo de des-gasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories. El compartimiento del carrusel se operó a
40 150°C, y se operó el compartimiento de columna a 150°C. Las columnas fueron cuatro columnas de 20 micrómetros Polymer Laboratories Mixed-A de 30 cm. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 ml de TCB. El disolvente del cromatógrafo (TCB) y el disolvente de preparación de muestra contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) y ambas fuentes de disolvente se purgaron con nitrógeno. Se
45 agitaron suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante 4 horas. El volumen de inyección fue de 200 μ l, y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.

Se llevó a cabo la calibración del conjunto de columna GPC con 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. Los pesos moleculares de los patrones variaron desde 580 hasta 8.400.000 g/mol y se dispusieron en 6 mezclas de "cóctel", con al menos una decena de separación entre los peso moleculares
50 individuales. Los pesos moleculares pico del patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B \quad (1)$$

En este caso, B tiene un valor de 1,0 y el valor determinado experimentalmente de A es de alrededor de 0,38.

Se usó un polinomio de primer orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes a polietileno obtenidos a partir de la ecuación (1) a sus volúmenes de elución observados. El ajuste polinómico real se obtuvo para hacer referencia al logaritmo de los pesos moleculares equivalentes de polietileno con respecto a los volúmenes de elución observados (y las potencias asociadas) para cada patrón de poliestireno.

Se calcularon los pesos moleculares-z, en peso y en número de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i Wf_i}{\sum_i (Wf_i / M_i)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (Wf_i * M_i)}{\sum_i Wf_i} \quad (3)$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (Wf_i * M_i^2)}{\sum_i (Wf_i * M_i)} \quad (4)$$

en la que Wf_i es la fracción en peso del componente i-ésimo y M_i es el peso molecular del componente i-ésimo.

La distribución de peso molecular MWD se expresó como la relación del peso molecular medio expresado en peso (M_w) con respecto al peso molecular medio expresado en número (M_n) o la relación del peso molecular medio-z (M_z) con respecto al peso molecular medio expresado en peso (M_w).

El valor A se determinó ajustando un valor A en la ecuación (1) hasta M_w , el peso molecular medio expresado en peso usando la ecuación (3) y el correspondiente volumen de retención polinómico, de acuerdo con el valor determinado de forma independiente de M_w obtenida de acuerdo con la referencia de homopolímero lineal con peso molecular medio expresado en peso conocido de 115.000 g/mol.

Reología DMS

Se moldeó por compresión cada muestra para dar lugar a un disco para la medición de reología. Se prepararon los discos presionando las muestras para dar lugar a placas de "3,0 mm de espesor", y posteriormente se cortaron en discos de "25 mm de diámetro". El procedimiento de moldeado por compresión fue como se muestra a continuación: 177°C (350 °F) durante cinco minutos, a 10,3 MPa (1500 psi), bajo protección de purga de N_2 , a continuación se transfirió el ramal al interior de un horno a temperatura ambiente, con purga de N_2 , hasta que se solidificó la placa de la muestra y posteriormente se retiró la placa del ramal.

Se midió la reología de la resina en un Reómetro modelo ARES-LS de TA Instruments. El ARES es un reómetro controlado por tensión. Un accionador rotatorio (servomotor) aplica una deformación por cizalladura en forma de tensión a la muestra. En respuesta a ello, la muestra genera un par, que se mide por medio de transductor. Se usan la tensión y el par para calcular las propiedades mecánicas dinámicas, tales como el módulo y la viscosidad. Se midieron las propiedades viscoelásticas de la muestra, en estado fundido, usando una configuración de placa en paralelo de "25 mm de diámetro", a 190°C, y como función de la variación de frecuencia (intervalo de 0,01 s^{-1} a 500 s^{-1}). Se aplicó una tensión pequeña y constante (5 %) para garantizar que la medición fuese en la región viscoelástica lineal. Se determinaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), tan delta (G''/G') y la viscosidad compleja (η^* o η^*) de la resina, usando un software Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

Resistencia en masa fundida

Se llevó a cabo la medición de resistencia en masa fundida Rheotens (Goettfert Inc., Rock Hill, SC, EE.UU.) a 190°C. Se produjo la masa fundida por medio de un reómetro capilar Goettfert Rheotester 2000 capilar con una boquilla plana de 30/2, a una tasa de cizalladura de 38,2 s^{-1} . El recipiente del reómetro (diámetro: 12 mm) se llenó en menos de un minuto. Se permitió un retardo de 10 minutos para la fusión apropiada. Se varió la velocidad de captación de las ruedas Rheotens, con una aceleración constante de 2,4 mm/s^2 . Se controló la tensión en la hebra extraída con el tiempo, hasta que la hebra se rompió. Se presentaron la fuerza en estado estacionario y la velocidad a rotura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de polietileno que comprende:
- al menos un 95 por ciento en peso de las unidades procedente de etileno;
 - menos de un 5 por ciento de unidades procedentes de uno o más comonomeros de α -olefina;
- 5 en la que dicha composición de polietileno tiene una densidad dentro del intervalo de 0,930 a 0,945 g/cm³, una distribución de peso molecular caracterizada por la relación de peso molecular medio-z con respecto a peso molecular medio expresado en peso (Mz/Mw) menor de 5, un índice en masa fundida, I₂ (medido a 190°C, 2,16 kg) dentro del intervalo de 0,08 a 0,5/10 minutos, y un índice de flujo en masa fundida elevado, I₂₁ (medido a 190°C, 21,6 kg) dentro del intervalo de 10 a 20 g/10 minutos; y
- 10 en la que la composición de polietileno se produce utilizando un catalizador de óxido de cromo, y en la que la composición de polietileno tiene una insaturación vinílica menor de 1 vinilo por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, en la que la insaturación se mide de acuerdo con ASTM D6248.
- 15 2.- La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una densidad de 0,934 a 0,942 g/cm³.
- 3.- La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una viscosidad compleja (η^*), determinada a 0,02 s⁻¹ y 190°C de al menos 100.000 Pa·s.
- 20 4.- La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de polietileno tiene una relación de viscosidad compleja, η^* a 0,02 s⁻¹ y 190°C con respecto a η^* a 200 s⁻¹ y 190°C, mayor de 90.
- 5.- Un artículo que comprende la composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el artículo exhibe una o más de las siguientes propiedades: pérdida de brillo a 45 grados de al menos un 10 %, un brillo total menor de un 60 %.
- 25 6.- El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el artículo es un artículo moldeado por soplado y extrusión.
- 7.- El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el artículo es una película que comprende al menos una capa que comprende la composición de polietileno.
- 8.- La película de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la película es una película retráctil.
- 30 9.- La composición de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la composición de polietileno muestra un procesado mejorado como se aprecia por el hecho de presentar una resistencia en masa fundida de 10 cN o más, medida a 190°C.

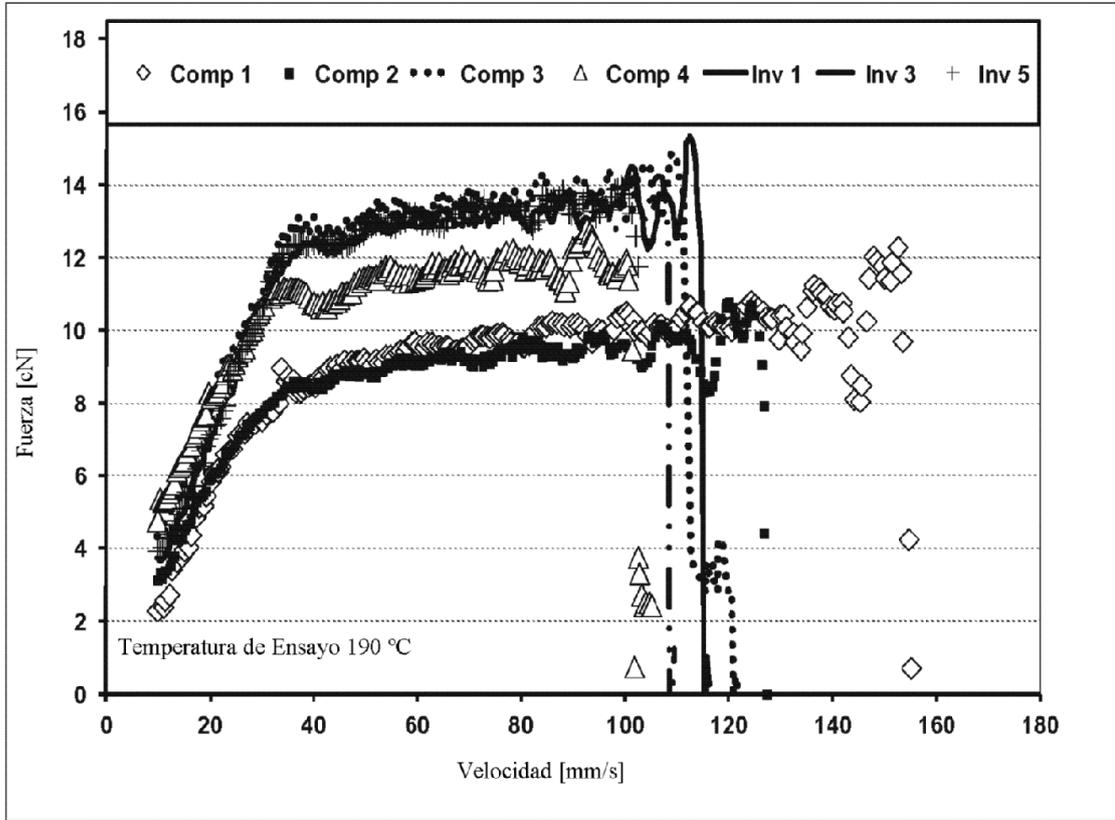


FIG. 1