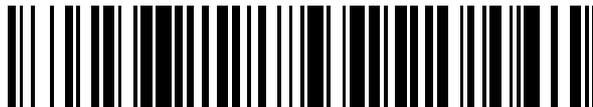


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 950**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/US2013/070720**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14099220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13796229 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2931805**

54 Título: **Composición de polietileno apropiada para aplicaciones de película y películas preparadas a partir de la misma**

30 Prioridad:

17.12.2012 US 201261737943 P

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

08.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KAPUR, MRIDULA;
WANG, JIAN;
LIN, YAJIAN;
TAMBLING, TROY M. y
REIB, ROBERT N.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 950 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 polietileno apropiada para aplicaciones de película y películas preparadas a partir de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia a una película que comprende una composición de polietileno apropiada para aplicaciones de película.

Antecedentes de la invención

Generalmente se conoce el uso de composiciones de polietileno en aplicaciones de película de adhesión. Se puede emplear cualquier método convencional, tal como un proceso en fase gas, proceso en suspensión, proceso en disolución o proceso de alta presión, para producir dichas composiciones de polietileno.

10 Se han empleado diversas técnicas de polimerización que usan distintos sistemas de catalizador para producir dichas composiciones de polietileno apropiadas para aplicaciones de película de adhesión.

El documento WO 2009/097222 hace referencia a composiciones de polietileno, un método de producción de las mismas, artículos formados a partir de las mismas y un método de preparación de las mismas.

15 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de composiciones de polietileno apropiadas para aplicaciones de película de adhesión, todavía existe demanda de una composición de polietileno que tenga propiedades mejoradas tales como fuerza de adhesión y minimización de deposición y eflorescencia.

Sumario de la invención

20 La presente invención proporciona una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: igual o menos de un 100 por cien en peso de unidades procedentes de etileno; y menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 3,5 a 8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 2,2 a 3, insaturación vinílica menor de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: igual o menos de un 100 por cien en peso de unidades procedentes de etileno; y menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 3,5 a 8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 2,2 a 3, una insaturación vinílica menor de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

35 Composición de Polietileno Lineal de Baja Densidad

La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, y preferentemente, la composición de polietileno lineal de baja densidad está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a una composición de polietileno lineal de baja densidad preferentemente sustituido con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales, y más preferentemente, menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales.

40 El término (co)polimerización, tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, uno o más comonómeros de α -olefina. De este modo, el término (co)polimerización hace referencia tanto a polimerización de etileno como a copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, por ejemplo, uno o más comonómeros de α -olefina.

45 La composición de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) apropiada para la aplicación de película (formada por medio del proceso de película colada) comprende (a) igual o menos de un 100 por ciento, por ejemplo, al menos un 65 por ciento, al menos un 75 por ciento, o al menos un 80 por ciento, en peso de las unidades procedentes de etileno; y (b) menos de un 35 por ciento, por ejemplo menos de un 25 por ciento, o menos de un 20 por ciento, en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina.

50 La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,890 a 0,915 g/cm³ se incluyen y divulgan en la presente memoria;

- por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,890, 0,895, 0,900, 0,902 g/cm³ hasta un límite superior de 0,908, 0,910, 0,913 o 0,915 g/cm³. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,895 a 0,913 g/cm³, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,900 a 0,910 g/cm³, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,902 a 0,908 g/cm³.
- 5 La composición de polietileno lineal de baja densidad se caracteriza por tener una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.
- 10 La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) (medida de acuerdo con el método convencional de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5. Todos los valores y subintervalos de 2,5 a 4,5 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,5, 2,7, 2,9 o 3,0 hasta un límite superior de 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.
- 15 La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 3,5 a 8 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fluidez (I_2) puede ser de un límite inferior de 3,5 g/10 minutos a un límite superior de 7,5 a 8 g/10 minutos.
- La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene un peso molecular (M_w) dentro del intervalo de 50.000 a 250.000 dalton. Todos los valores y subintervalos de 50.000 a 250.000 dalton se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el peso molecular (M_w) puede ser desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 dalton o hasta un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 dalton.
- 20 La composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (M_z/M_w) (medida de acuerdo con el método convencional de GPC) dentro del intervalo de 2,2 a 3. Todos los valores y subintervalos individuales de 2,2 a 3 se incluyen y divulgan en la presente memoria.
- 25 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación vinílica de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de 0,1 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación vinílica menor de 0,08 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.
- 30 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos de un 35 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 30 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 28 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 26 por ciento de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 22 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina.
- 35 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 12 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales desde al menos un 12 % en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 12 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 13 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 14 por ciento de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina.
- 40 Los comonómeros de α -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden estar seleccionados, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o en la alternativa, entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.
- 45 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 65 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos un 65 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos un 70 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 72
- 55

por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 74 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno, o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 78 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de un 100 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad. Todos los valores individuales y subintervalos desde igual o menos de 100 ppm se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 10 partes en peso de residuos de hafnio procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 6 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 1 parte en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad; o en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además igual o menos de 0,25 partes en peso de residuos de hafnio que quedan procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio por cada millón de partes de la composición de polietileno lineal de baja densidad. Los residuos de hafnio restantes procedentes del catalizador de metaloceno basado en hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad se pueden medir por medio de fluorescencia de rayos-x (XRF), que se calibra con los patrones de referencia. Se moldearon por compresión los gránulos de resina polimérica a temperatura elevada para dar lugar a placas que tenían un espesor de aproximadamente 3/8 de pulgada (0,95 cm) para la medición de rayos-x en un método preferido. A concentraciones muy bajas del metal, tal como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método apropiado para determinar los residuos de metal presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad carece sustancialmente de cromo, circonio o titanio, es decir, carece o únicamente, de acuerdo con lo que sería considerado por los expertos en la técnica, están presentes cantidades de traza de estos metales, por ejemplo, menos de 0,001 ppm.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además aditivos adicionales. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitación, uno o más agentes de neutralización basados en hidrotalcita, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno de la invención puede contener cualesquiera cantidades de aditivos. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de aproximadamente un 0 a aproximadamente un 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos desde aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 7 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 3 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 2 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender de un 0 a un 1 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos; en la alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede

comprender de un 0 a un 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye dichos aditivos.

Se puede emplear cualquier reacción convencional de (co)polimerización de etileno para producir dichas composiciones de polietileno lineal de baja densidad. Dichas reacciones convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, pero sin limitación, un proceso de polimerización en fase gas, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos, que usan uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores en fase gas de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, se puede producir la composición de polietileno lineal de baja densidad por medio de un proceso de polimerización en fase gas en un reactor de fase gas individual; no obstante, la producción de dichas composiciones de polietileno lineal de baja densidad no se limita al proceso de polimerización en fase gas, y se pueden emplear cualesquiera de los procesos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo o combinaciones de los mismos. Preferentemente, el reactor de polimerización es un reactor, por ejemplo, un reactor en fase gas de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gas es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, se combinan una o más corrientes de alimentación de manera conjunta, y se hacen fluir o se someten a ciclado de forma continua a través del reactor de polimerización gracias a cualquier medio apropiado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, por ejemplo, una o más α -olefinas, se puede alimentar a través de una placa de distribuidora para fluidizar el lecho en un proceso de fluidización continuo.

En la producción, se alimentan de forma continua un sistema de catalizador de metalloceno basado en hafnio que incluye un cocatalizador, como se describe a continuación con detalle adicional, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases inertes y/o líquidos, por ejemplo, N_2 , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, en un reactor, por ejemplo, un reactor de 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. Típicamente, la temperatura del reactor está 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 a 3,04 MPa (de 15 a 30 atm), preferentemente de 1,72 a 2,63 (de 17 a 26 atm). Una placa de distribuidor en la parte inferior del lecho polimérico proporciona un flujo uniforme del monómero que fluye en sentido ascendente, el comonómero y la corriente de gases inertes. También se puede proporcionar un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas comonomérica. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener forma de bombilla en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo de este modo 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 a un 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 lineal de baja densidad a oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede transferir entonces a un extrusor para la formación de pellas. Dichas técnicas de formación de pellas se conocen de forma general. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede tamizar en masa fundida de forma adicional. Tras el proceso de fusión en el extrusor, se hace pasar la composición fundida a través de uno o más tamices activos, ubicados en serie de más de uno, presentando cada tamiz activo un tamaño de retención micrométrico de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 400 μm (de 2 a 4 $\times 10^{-5}$ m), y preferentemente de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 300 μm (de 2 a 3 $\times 10^{-5}$ m), y lo más preferentemente de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 70 μm (de 2 a 7 $\times 10^{-6}$ m), a un flujo másico de 1,0 a aproximadamente 20 kg/s/m² (de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 libras/hora/pulgada²). Dicho tamizado en masa fundida adicional se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 6.485.662.

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 crecimiento, partículas poliméricas formadas y partículas de composición de catalizador fluidizadas por medio del flujo continuo de los componentes gaseosos polimerizables y de modificación en forma de corriente de composición y fluido de reciclaje a través de la zona de reacción. Preferentemente, la corriente de composición incluye un monómero polimerizable, lo más preferentemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina, y también puede incluir agentes de condensación como se sabe en la técnica y se divulga, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 4.543.399, la patente de Estados Unidos N.º 5.405.922 y la patente de Estados Unidos N.º 5,462,999.

El lecho fluidizado tiene el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven de forma individual, preferentemente partículas de polietileno, tal y como se genera mediante 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 un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe exceder al flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferentemente, la velocidad del gas superficial es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. Normalmente, la velocidad del gas superficial no supera 1,5 m/s y normalmente no más de 0,23 m/s (0,76 pies/s) resulta suficiente.

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 mayores o menores 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.

La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interno más grande que la zona de reacción, y puede tener forma ahusada cónica. Como sugiere su propio nombre, la zona de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al aumento del área de corte transversal. Esta reducción de la velocidad del gas disminuye las partículas atrapadas en el lecho, reduciendo la cantidad de partículas atrapadas que fluyen desde el reactor. El gas que abandona la zona de cabecera del reactor es la corriente de gas de reciclaje.

La corriente de reciclaje se comprime en un compresor y posteriormente se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor que se retira antes de que la corriente vuelva al lecho. Típicamente la zona de intercambio de calor es un intercambiador de calor, que puede ser de tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear diversos intercambiadores de calor para rebajar la temperatura de la corriente del 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 envía de nuevo al reactor a través de una tubería de entrada de reciclaje. La corriente de reciclaje enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

Preferentemente, la corriente de reciclaje se envía de nuevo al reactor y al lecho fluidizado a través de una placa de distribuidor. Preferentemente, se instala un deflector de gas en la entrada del reactor para evitar que las partículas poliméricas presentes se depositen y aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor así como también para facilitar las transiciones sencillas entre procesos que contienen líquido en la corriente de gas de ciclo y los que no y viceversa. Dichos deflectores se describen en la patente de Estados Unidos N.º 4.933.149 y la patente de Estados Unidos N.º 6,627,713.

El sistema de catalizador basado en hafnio usado en el lecho fluidizado se almacena preferentemente para servicio en un recipiente bajo atmósfera de gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. Se puede añadir el sistema de catalizador basado en hafnio al sistema de reacción, o al reactor, en cualquier momento y a través de cualquier medio apropiado, y se añade preferentemente al sistema de reacción ya sea directamente 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 en el lecho o en la línea de reciclaje desde un dispensador. Se inyecta el sistema de catalizador basado en hafnio en el lecho en un punto por encima de la placa de distribuidor. Preferentemente, el sistema de catalizador basado en hafnio se inyecta en un punto del lecho donde tiene lugar una buena mezcla con las partículas poliméricas. La inyección del sistema de catalizador basado en hafnio en cualquier punto por encima de la placa de distribución facilita la operación del reactor de polimerización de lecho fluidizado.

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

El fluido de composición se puede alimentar al lecho a través de una línea separada al reactor. La composición de la corriente de composición se determina por medio del analizador de gas. El analizador de gas determina la composición de la corriente de reciclaje, y en consecuencia se ajusta el contenido de la corriente de composición 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 diversidad de fuentes. El analizador de gas se encuentra ubicado típicamente para albergar el gas procedente de un punto de toma de muestra ubicado entre la zona de reducción de velocidad y un intercambiador de calor.

La velocidad de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad se puede controlar de manera apropiada ajustando la velocidad de inyección de la composición de catalizador, inyección de activador o ambas. Dado que ningún cambio en la velocidad de inyección de la composición de catalizador modifica la velocidad de reacción y, de este modo, la velocidad a la cual se genera en el lecho, se ajusta la temperatura de la corriente de reciclaje que penetra en el reactor para amortiguar cualquier cambio en la tasa de generación de calor. Esto garantiza el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Por supuesto, la instrumentación completa tanto del lecho fluidizado como del sistema de refrigeración de la corriente de reciclaje resulta útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho que permita al operador o al sistema convencional de control automatizado un ajuste apropiado de la temperatura de la corriente de reciclaje.

En unas condiciones de operación concretas, se mantiene el lecho fluidizado a una altura esencialmente constante extrayendo parte del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en forma de partículas.

Dado que la velocidad de generación se encuentra directamente relacionada con la velocidad de formación del producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la velocidad de formación de la composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido constante si no está presente nada de líquido vaporizable, o éste es despreciable, en el fluido de entrada.

En la descarga del producto polimérico en forma de partículas a partir del reactor, resulta deseable y preferido separar el fluido del producto y enviar de nuevo el fluido a la línea de reciclaje. Existen numerosas formas conocidas en la técnica de 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 (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia, dispuestos en serie, de forma que la fase de gas separado se envía de nuevo 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 de 70°C o 75°C u 80°C a 90°C o 95°C o 100°C o 110°C o 115°C, en el que el intervalo de temperatura deseado comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descritos en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más elevada que resulte posible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno de la invención dentro del reactor y la obstrucción que puede tener lugar en el reactor o en la(s) línea(s) de reciclaje.

El proceso anterior resulta apropiado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades procedentes de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de otra(s) α -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 de 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, aparece en cualquier cantidad que logre la incorporación deseada del porcentaje en peso de comonomero en el polietileno terminado. Esto se expresa como relación en moles de 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. En una realización de la producción de la composición de polietileno de la invención, el comonomero está presente con etileno en el gas de ciclo en un intervalo de relación molar de 0 a 0,1 (comonomero:etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0, a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

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 lineal de baja densidad. En una realización, la relación de hidrógeno con respecto a monómero de etileno total (ppm H_2 /% en moles de C_2) en la corriente de gas de circulación está dentro de un intervalo de 0 a 60:1 en una realización; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1 (25) en otra realización; de 7:1 (7) a 22:1 (22).

En una realización, el proceso de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina en presencia de un catalizador de metaloceno basado en hafnio por medio de un proceso de (co)polimerización en un reactor de etapa individual; y (2) producir de este modo la composición de polietileno lineal de baja densidad.

El sistema de catalizador basado en hafnio, tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de los monómeros de etileno y opcionalmente uno o más monómeros de α -olefina para producir polietileno. Además, el sistema de catalizador basado en hafnio comprende un componente de hafnoceno. El componente de hafnoceno puede comprender complejos de hafnio de tipo mono-, bis- o tri-ciclopentadienilo. En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales con ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales con ciclopentadienilo incluyen, pero sin limitación, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[*a*]acenaftenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o " H_4 Ind") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente de hafnoceno es un bis-ciclopentadienil hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienil hafnocenos sin puente y con puente no sustituidos, y bis-indenil hafnocenos sin puente y con puente no sustituidos. La expresión "no sustituido", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a que existen únicamente grupos hidruro ligados a los anillos y no otro grupo. Preferentemente, el hafnoceno útil en la presente invención puede venir representado por la fórmula (en la que "Hf" es hafnio):



en la que n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal con ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo ligando al hafnio; y X está seleccionado entre el grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos C₁ a C₁₀ y alquenos C₂ a C₁₂; y en la que cuando n es 2, cada Cp puede estar ligado uno a otro a través de un grupo de enlace A seleccionado entre el grupo que consiste en alquenos C₁ a C₅, oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquenos C₁ a C₅ incluyen grupos de puente de etileno (--CH₂CH₂--); un ejemplo del grupo de enlace de alquilamina incluye metilamida (--(CH₃)N--); un ejemplo de un grupo de enlace de silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo (--(CH₃)₂Si--); y un ejemplo de grupo de enlace de siloxil-hidrocarburo incluye (--O--(CH₃)₂Si--O--). En una realización particular, el componente de hafnoceno viene representado por la fórmula (1), en la que n es 2 y p es 1 o 2.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "sustituido" hace significa que el grupo referenciado posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, los restos seleccionados entre dichos grupos tales como radicales de halógeno tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C₁ a C₁₀, grupos alqueno C₂ a C₁₀ y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de arilos y alquilos sustituidos incluyen, pero sin limitarse a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos. Más preferentemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención puede venir representado por la fórmula:



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

En una realización, el sistema de catalizador basado en hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador basado en hafnoceno puede comprender además un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica de soporte de composiciones de catalizador; por ejemplo un óxido inorgánico; o en la alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, circonia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede estar modificado química/físicamente tal como por medio de procesos de fluoración, calcinación u otros procesos conocidos en la técnica. En una realización, el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño promedio de partícula, tal y como viene determinado por medio de análisis de Malvern de 1 a 60 mm; o en la alternativa, de 10 a 40 mm.

El sistema de catalizador basado en hafnio puede comprender además un activador. Cualquier activador apropiado conocido por activar los componentes de catalizador frente a la polimerización de olefinas puede resultar apropiado. En una realización, el activador es alumoxano; en la alternativa, metalumoxano tal como se describe por parte de J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). Preferentemente, el alumoxano puede estar co-soportado sobre un material de soporte en una relación molar de aluminio con respecto a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, lo más preferentemente de 90:1 a 140:1.

Dichos sistemas de catalizador basados en hafnio se describen de forma adicional con más detalle en la patente de Estados Unidos N.º 6.242.545 y la patente de Estados Unidos N.º 7.078.467.

Aplicaciones de Uso Final

Se puede usar la composición de polietileno en aplicaciones de película de adhesión, por ejemplo, en aplicaciones de película de envoltorio de adhesión, por ejemplo, para aplicaciones industriales de envasado y/o aplicaciones de envasado para alimentos.

La presente invención proporciona una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: igual o menos de un 100 por cien en peso de unidades procedentes de etileno; y menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I₂) dentro del intervalo de 3,5 a 8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 2,2 a 3, una insaturación vinílica menor de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2.

Se proporciona un método de formación de un artículo que comprende las etapas de: (1) seleccionar una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: igual o menos de un 100 por cien en peso de unidades procedentes de etileno; y menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros

de α -olefina; donde dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 2 a 10 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 2,2 a 3, una insaturación vinílica menor de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2;

5 (2) formar dicha composición de polietileno lineal de baja densidad para dar lugar a una o más capas de película de adhesión por medio de una técnica de procesamiento de película seleccionada entre el grupo que consiste en técnicas de película de moldeo por extrusión y moldeo por soplado (4) formando de este modo una dispositivo de envasado.

En una realización alternativa, la composición de polietileno mejora el rendimiento de fuerza de adhesión. En otra realización alternativa, la composición de polietileno minimiza la deposición y eflorescencia durante el moldeo por extrusión. En otra realización alternativa, la composición de polietileno proporciona una película de adhesión con rendimiento mejorado de adhesión a palé.

Las composiciones se pueden usar en diversos envases, por ejemplo en aplicaciones de envasado industrial o en aplicaciones de envasado para alimentos.

15 En el proceso de extrusión de película moldeada, se someten a extrusión una o más películas a través de una o más rendijas sobre un rodillo giratorio altamente pulido y enfriado, donde la una o más películas se enfrían por un lado. La velocidad del rodillo controla la relación de estirado y el espesor final de película. Posteriormente, se envía la película a un segundo rodillo para el enfriamiento por el otro lado. Finalmente, pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla en un rollo.

20 En un proceso de película soplada, se someten a extrusión una o más capas de polímeros fundidos a través de una boquilla anular, se tira del tubo polimérico fundido por medio de un par de rodillos de presión por encima de la boquilla y, al mismo tiempo, el aire frío que sale por los anillos de aire enfría y congela las películas a medida que viajan en sentido ascendente. La velocidad de los rodillos de presión controla la relación de estirado y el espesor final de película. Los rodillos de presión aplanan el tubo para dar lugar a una doble capa de película que se puede enrollar posteriormente en un rollo.

Ejemplos

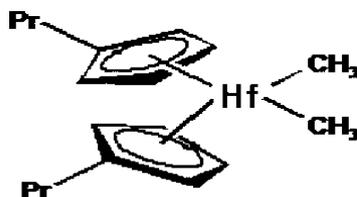
No se pretende que los siguientes ejemplos limiten el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención poseen propiedades de adhesión mejoradas.

Composición 1 Lineal de Baja Densidad

30 La composición 1 lineal de baja densidad (LLDPE-1) es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,904 g/cm³, un índice de fluidez (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 4 g/10 minutos, una relación de fluidez (I_{21}/I_2) de aproximadamente 27.

LLDPE-1 se puede preparar por medio de polimerización en fase gas en un sistema de reactor de lecho fluidizado individual en presencia de un sistema de catalizador basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente,

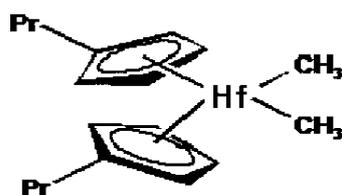
35 representado por medio de la estructura siguiente:



Composición 2 Lineal de Baja Densidad

40 La composición 2 lineal de baja densidad (LLDPE-2) es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,904 g/cm³, un índice de fluidez (I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 7 g/10 minutos, una relación de fluidez (I_{21}/I_2) de aproximadamente 27.

LLDPE-2 se puede preparar por medio de polimerización en fase gas en un sistema de reactor de lecho fluidizado individual en presencia de un sistema de catalizador basado en hafnio, como se ha descrito anteriormente, representado por medio de la estructura siguiente:



Métodos de ensayo

Estos métodos incluyen lo siguiente:

Índice de fluidez

- 5 Se midieron los índices de fluidez (I_2 e I_{21}) de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y 2,16 kg y 21,6 kg de carga, respectivamente. Sus valores se presentan en g/10 minutos.

Densidad

Se prepararon muestras para medición de densidad de acuerdo con ASTM D4703. Se llevaron a cabo las mediciones en una hora desde el prensado de muestra usando ASTM D792, Método B.

10 Reología de cizalladura dinámica

Se moldearon por compresión las muestras para dar lugar a placas circulares de 25 mm de diámetro y 3 mm de espesor, a 177°C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en aire. A continuación, se sacaron las muestras de la prensa y se colocaron en el contador para el enfriamiento.

- 15 Se llevaron a cabo mediciones de desviación de frecuencia de temperatura constante sobre un reómetro controlado por tensión ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo 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 sobre la placa y se permitió la fusión durante cinco minutos a 190°C. Posteriormente, se enfriaron las placas próximas a 2 mm, se ajustó la muestra y a continuación se dio comienzo al ensayo. El método tiene una acumulación de retardo adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de temperatura. Se llevaron a cabo los experimentos a 190°C sobre un intervalo de frecuencia de 0,1-100 rad/s en cinco puntos por cada intervalo de década. La amplitud de tensión fue constante a un 10 %. Se analizó la respuesta de tensión en términos de amplitud de fase, a partir de la cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$ o $\tan \delta$.

Resistencia en Masa Fundida

- 25 Se llevaron a cabo las mediciones de resistencia en masa fundida en un Gottfert Rheotens 71,97 (Góttfert Inc.; Rock Hill, SC) ligado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se somete a extrusión una masa fundida polimérica 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.

- 30 Tras equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se acciona el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s. La temperatura del ensayo convencional es de 190°C. Se extrae la muestra uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos de aceleración ubicados 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/s². Se registra la fuerza de tracción como función de la velocidad de captación de los rodillos de presión. Se presenta la resistencia en masa fundida como la fuerza de meseta (cN) antes de la ruptura de la hebra. Se usan las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en masa fundida: Velocidad del émbolo = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del recipiente = 12 mm.

Cromatografía de Permeabilidad de Gel de Temperatura Elevada

- 40 El sistema de Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150C (Milford, Mass) de Waters (otros instrumentos de GPC de temperatura elevada apropiados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial en funciones (RI) (otros detectores de concentración apropiados pueden incluir un detector de infra-rojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recogida de datos se lleva a cabo usando un soporte lógico Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Gestor de Datos Viscotek de 4 canales DM400. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea a partir de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

- 45 Se pueden usar columnas de GPC apropiadas de alta temperatura tal como cuatro columnas de 13 micrómetros Shodex HT803 de 30 cm de longitud o cuatro columnas de 30 cm de longitud de Polymer Labs de relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). Se opera el compartimiento del carrusel de muestra a 140°C y se opera el compartimiento de la columna a 150°C. Se preparan las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de

muestra contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan de manera intensa a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de GPC es de 1 ml/minuto.

5 El conjunto de columna de GPC se calibra operando 21 patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y los patrones están incorporados en 6 mezclas de cóctel. Cada mezcla de patrón tiene al menos una década de separación entre los 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 mayores a 1.000.000 g/mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C con agitación intensa durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se operan primero con el fin de disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

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

15 donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como se muestra) y B es igual a 1,0. Se sabe por parte de los expertos en la técnica que A puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno amplio.

Método de Medición de la Viscosidad a Cizalladura Nula por Deformación Plástica

20 Se obtienen las viscosidades a cizalladura nula por medio de ensayos de deformación plástica que se llevaron a cabo en un reómetro controlado por tensión AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajusta a una temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de las fijaciones a valor cero. A la temperatura de ensayo, se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permite que alcance el equilibrio durante 5 minutos. Posteriormente, se rebaja la placa superior hasta 50 µm por encima de la separación de ensayo deseada (1,5 mm). Se ajusta cualquier material superfluo y se rebaja la placa superior hasta la separación deseada. Se realizan las mediciones bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. Se ajusta el tiempo de deformación plástica por defecto durante 2 horas.

30 Se aplica una tensión constante de baja cizalladura de 20 Pa para todas las muestra con el fin de garantizar que la tasa de cizalladura de estado estacionario sea suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las tasas de cizalladura resultantes en estado estacionario están dentro del intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras del presente estudio. Se determina el estado estacionario tomando la regresión lineal para todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempos del diagrama de log (J(t)) vs log (t), donde J(t) es el cumplimiento de deformación plástica y t es el tiempo de deformación plástica. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación plástica. En todos los casos en el presente estudio, la pendiente cumple el criterio en 2 horas. Se determina la tasa de cizalladura en estado estacionario a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del diagrama de ε vs t, donde ε es tensión. Se determina la viscosidad a cizalladura nula a partir de la relación de la tensión aplicada a la tasa de cizalladura en estado estacionario.

40 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de deformación plástica, se lleva a cabo un ensayo de cizalladura oscilatoria a amplitud pequeña antes y después del ensayo de deformación plástica sobre la muestra de ensayo de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor de un 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de deformación plástica y el resultado se descarta.

45 **Relación de Viscosidad a Cizalladura Nula (ZSVR)** se define como la relación de viscosidad a cizalladura cero (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto a ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio expresado en peso equivalente (Mw-gpc) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

50 El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de deformación plástica a 190°C por medio del método descrito con anterioridad. El valor de Mw-gpc se determina por medio del método de GPC convencional. Se estableció la correlación entre ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Una descripción de la relación de ZSV-Mw se puede encontrar en el ANTEC anterior: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66^a 887-891.

ES 2 711 950 T3

Insaturación Vinílica

Se determina el nivel de insaturación vinílica por medio de FT-IR (Nicolet 6700) de acuerdo con ASTM D6248-98.

Condiciones de Ensayo de Película

Se miden las siguientes propiedades físicas en las películas producidas:

- 5 Brillo Total: Para la medición del brillo total, se toman muestras y se preparan de acuerdo con ASTM D 1746. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para el ensayo.
- Brillo a 45°: ASTM D-2457.
 - Transparencia: Se mide la transparencia de acuerdo con ASTM D-1746.
 - Resistencia al Desgarro de Elmendorf en MD y CD: ASTM D-1922.
- 10
- Resistencia al Impacto con Dardo: ASTM D-1709, Método A.
- Adhesión sobre Palé: Se midió la adhesión sobre palé usando un equipo de ensayo Lantech SHS. El ensayo consiste en estirar la película a un estiramiento de un 250 % a una F2 constante de 10 libras para 5 vueltas, operando la mesa giratoria a una velocidad de 10 rpm. Posteriormente, se une el extremo final de la película a una célula de carga que mide la cantidad de fuerza, en gramos, necesaria para sacar la película del tambor. Se llevan a cabo 3 réplicas, presentando el valor promedio como resultado de adhesión.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende:

igual o menos de un 100 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno;

menos de un 35 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de α -olefina;

5 en la que dicha composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad dentro del intervalo de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular (M_w/M_n) dentro del intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fluidez (I_2) dentro del intervalo de 3,5 a 8 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M_z/M_w) dentro del intervalo de 2,2 a 3, una insaturación vinílica menor de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad y una relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSVR) dentro del intervalo de 1 a 1,2;

10 en la que ZSVR se define como la relación de viscosidad a cizalladura nula (ZSV) del material de polietileno ramificado con respecto al ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio expresado en peso equivalente (M_w -gpc) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

15 en la que el valor de M_w -gpc se determina por medio del método GPC convencional, el valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de deformación plástica por medio del método siguiente en un reómetro controlado por tensión AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C: el horno del reómetro se ajusta a una temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de las fijaciones a valor cero, a la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se permite que alcance el equilibrio durante 5 minutos, posteriormente se rebaja la placa superior hasta 50 μ m por encima de la separación de ensayo deseada (1,5 mm) mientras que se ajusta cualquier material superfluo y se rebaja la placa superior hasta la separación deseada, se llevan a cabo las mediciones bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min (se ajusta el tiempo de deformación plástica por defecto durante 2 horas), posteriormente se aplica una tensión constante a baja cizalladura de 20 Pa para todas las muestras con el fin de garantizar que la tasa de cizalladura en el estado estacionario sea suficientemente baja en la región newtoniana, al tiempo que se determina el estado estacionario tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del diagrama de $\log(J(t))$ vs $\log(t)$, donde $J(t)$ es el cumplimiento de la deformación plástica y t es el tiempo de deformación plástica y cuando la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, entonces se detiene el ensayo de deformación plástica y se determina la tasa de cizalladura en el estado estacionario a partir de la pendiente de regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo del diagrama de ϵ vs. t , donde ϵ es la tensión y se determina la viscosidad a cizalladura nula a partir de la relación de la tensión aplicada a la tasa de cizalladura en el estado estacionario.