

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 555**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2016 PCT/EP2016/068382**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2016 E 16750140 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3331950**

54 Título: **Mezclas de polímeros heterogéneas compatibles**

30 Prioridad:

05.08.2015 EP 15179805

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

01.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MANTERE, LOTTA;
NUMMILA-PAKARINEN, AULI;
OLLIKAINEN, ANDREI;
PELTOVUORI, MIKKO y
HARTIKAINEN, JUHA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 555 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

Mezclas de polímeros heterogéneas compatibles

- 5 La presente invención está relacionada con mezclas de polímeros heterogéneas compatibles de polietileno y poliamida, por lo que la matriz de la mezcla comprende el polietileno, que es un polietileno lineal de baja densidad especial en forma nativa o reciclada, opcionalmente, en combinación con un compatibilizante.
- 10 En una realización preferida, la poliamida de la mezcla heterogénea compatible es una poliamida posconsumo (es decir, reciclada), que puede contener, opcionalmente, al menos un polímero adicional, como el polietileno. Tal poliamida reciclada se puede originar a partir de películas de múltiples capas que están compuestas de poliolefinas (por ejemplo, polietileno) como constituyente principal y una capa de barrera de poliamida.

Antecedentes

- 15 Las mezclas de poliamida (PA)/polietileno (PE) compatibles son de particular interés. Las poliamidas presentan, en general, una buena resistencia y fuerza a los disolventes de hidrocarburos, mientras que el polietileno aporta tenacidad a baja temperatura y baja absorción de humedad, por tanto, se pueden lograr nuevas combinaciones de propiedades mediante el mezclado.
- 20 Por lo tanto, las mezclas de poliamida y polietileno se usan en varios campos de aplicación diferentes, como películas para envasado, artículos moldeados por inyección y soplado, láminas extruidas, películas agrícolas, revestimientos industriales, perfiles, tuberías, etc.

- 25 Desafortunadamente, la mayoría de las PA y los PE son altamente inmiscibles, lo que da como resultado mezclas con una adhesión insuficiente entre sus fases, una morfología gruesa y, en consecuencia, propiedades mecánicas insuficientes.

- 30 La compatibilidad entre las fases de tales mezclas se puede mejorar mediante la adición de compatibilizantes, que da como resultado una morfología más fina y más estable, una mejor adhesión entre las fases de las mezclas y, en consecuencia, mejores propiedades del producto final. A partir de la literatura, se conocen varios tipos de compatibilizantes adecuados para las mezclas de PA/PE, como los copolímeros de bloques o los polímeros modificados mediante injerto, por ejemplo, los polietilenos injertados con anhídrido maleico.

- 35 Hoy en día, el intento de usar polímeros reciclados, que se originan a partir de materiales plásticos de residuos recuperados derivados de residuos posconsumo y/o posindustriales, para la fabricación de productos nuevos es de creciente interés e importancia por razones ecológicas y para la reducción de costes.

- El reciclaje de tal material plástico de residuo puede ser a veces bastante difícil porque muchas aplicaciones de plástico, como los materiales de envasado, contienen más de un solo tipo de plástico.

- 40 Por ejemplo, las películas de envasado de múltiples capas comprenden a menudo al menos tres capas diferentes, que se componen principalmente de poliolefinas como componente principal con una capa de barrera de poliamida, que son básicamente materiales no desechables en condiciones atmosféricas.

- 45 Asimismo, tal como ya se ha descrito anteriormente, los termoplásticos más usados, como el PE y la PA, son inmiscibles entre sí debido a las grandes dimensiones de las macromoléculas y las diferencias en la polaridad, por tanto, el reciclaje mecánico de tales materiales puede dar como resultado mezclas con una adhesión mínima entre las fases de la mezcla y, por ende, las propiedades mecánicas de los productos finales son débiles.

- 50 A fin de resolver este problema de nuevo, se ha sugerido el uso de compatibilizantes adecuados en mezclas que comprenden material reciclado de múltiples componentes, como los copolímeros de bloques o los polímeros modificados mediante injerto, por ejemplo, los polietilenos injertados con anhídrido maleico. Además, se apreciaría que se pudiera aumentar el contenido de material reciclado en tal mezcla, es decir, usando material multimodal, como el bimodal, reciclado como material de matriz en la preparación de tales mezclas compatibilizadas.

- 55 Por tanto, aunque ya se han realizado muchos trabajos de investigación relacionados con las mezclas de poliamida/polietileno heterogéneas que contienen, opcionalmente, material de poliamida reciclado y con la forma de mejorar su compatibilidad, sigue existiendo la necesidad de una mejora adicional en este área.

- 60 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue hallar mezclas de polímeros heterogéneas compatibles de polietileno y poliamida, opcionalmente, en combinación con un precursor de compatibilizante especial y mediante el que la poliamida de la mezcla heterogénea compatible también puede ser una poliamida posconsumo (es decir, reciclada), que puede contener, opcionalmente, al menos un polímero adicional, como el polietileno.

- 65 El hallazgo de la presente invención es que con un tipo especial de polietileno como matriz, que es un polietileno lineal bimodal de baja densidad, opcionalmente, en combinación con un compatibilizante especial, se puede lograr una mezcla heterogénea compatible con poliamida con buena rigidez, así como buena resistencia al impacto y deformación a la rotura de las mezclas de PA/PE, por lo que la poliamida puede ser una poliamida pura o una poliamida reciclada.

- Por tanto, la presente invención se dirige a mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles que comprenden

(A) del 30 al 98 % en peso de una matriz que comprende un polietileno lineal de baja densidad con una densidad (ISO 1183) de 900 a 940 kg/m³ que contiene al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀, además de etileno, que se ha producido en un proceso usando un catalizador de Ziegler-Natta y que comprende

5 (A-1) del 25 al 55 % en peso de una fracción de bajo peso molecular que es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀ y

(A-2) del 45 al 75 % en peso de una fracción de alto peso molecular que es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀,

10 de tal manera que el polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular bimodal,

(B) del 2 al 70 % en peso de una composición de poliamida que comprende del 20 al 100 % en peso de una poliamida seleccionada de poliamidas alifáticas, semiaromáticas o aromáticas con una estructura cristalina, semicristalina o amorfa y del 0 al 80 % en peso de al menos una poliolefina, dispersada en la matriz (A) y

15 (C) del 0 al 10 % en peso de un compatibilizante que es un polietileno injertado con un compuesto de ácido mono o policarboxílico o un derivado del mismo como agente de injerto, por lo que la cantidad de dicho agente de injerto es de 0,01 a 3,0 partes en peso del componente (C).

En una realización, el material de matriz (A) puede ser un polietileno lineal bimodal de baja densidad virgen.

20 En una realización adicional, el material de matriz (A) puede ser un material reciclado, es decir, un polietileno lineal bimodal de baja densidad reciclado o una mezcla de polietileno lineal bimodal de baja densidad virgen y reciclado.

En una realización preferida, el componente (B) es un material reciclado, que se recupera de los materiales plásticos de residuos derivados de residuos posconsumo y/o posindustriales.

25 El material reciclado se puede derivar de poliamida pura o de material de múltiples componentes que comprenda poliamida y al menos una poliolefina, por ejemplo, un polietileno, como el LDPE o el LLDPE.

Para los fines de la presente descripción y de las reivindicaciones posteriores, el término "material reciclado" se usa para indicar el material recuperado a partir de tanto los residuos posconsumo como los residuos posindustriales. En concreto, los residuos posconsumo se refieren a objetos que han completado al menos un primer ciclo de uso (o ciclo de vida), es decir, que ya han cumplido su primer fin; mientras que los residuos industriales se refieren a los desechos de fabricación que normalmente no llegan a un consumidor. Respectivamente, el término "virgen" denota los materiales y/u objetos recién producidos antes del primer uso y que no se reciclan.

35 Usando este material de matriz específico, es decir, el polietileno lineal bimodal de baja densidad (LLDPE) que se produce con un catalizador de Ziegler-Natta, ya sea en forma virgen o como material reciclado o como una mezcla de material virgen y reciclado, resulta posible lograr una buena rigidez, así como una buena resistencia al impacto y deformación a la rotura, del material de mezcla con una disminución menor de la deformación a la rotura y resistencia al impacto a medida que aumenta el contenido de poliamida en comparación con las mezclas que usan un polietileno unimodal como material de matriz.

Además, usando dicha matriz específica, ya sea en forma virgen o como material reciclado o como mezcla o material virgen y reciclado, la adición de un compatibilizante a una mezcla que contiene material de poliamida reciclado no es obligatoria con el fin de lograr propiedades mecánicas satisfactorias.

45 A continuación, se describirán adicionalmente los componentes de la mezcla homogénea compatible de la presente invención: Componente (A):

El componente (A) es la matriz de la mezcla de la invención.

50 Este comprende un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con una densidad (ISO 1183) de 900 a 940 kg/m³ que contiene al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀, además de etileno, que se ha producido en un proceso usando un catalizador de Ziegler-Natta y comprende

(A-1) del 25 al 55 % en peso de una fracción de bajo peso molecular que es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀ y

55 (A-2) del 45 al 75 % en peso de una fracción de alto peso molecular que es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀,

de tal manera que el polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular bimodal.

60 El polímero de LLDPE bimodal de la invención tiene una densidad (ISO 1183) de 900 a 940 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 905 a 935 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 910 a 930 kg/m³.

El MFR₂ del LLDPE bimodal está en el intervalo de 0,001 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,01 a 5 g/10 min, por ejemplo, de 0,05 a 1 g/10 min. En general, el MFR₂ es de menos de 5, especialmente de menos de 3 g/10min (ISO 1133, 190 °C/min, 2,16 kg de carga).

65

ES 2 751 555 T3

El MFR₅ del LLDPE bimodal está en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 5 g/10 min, por ejemplo, de 0,2 a 4 g/10 min, especialmente de 0,2 a 3 g/10 min (ISO 1133, 190 °C/min, 5,0 kg de carga).

5 El MFR₂₁ del LLDPE bimodal está en el intervalo de 5 a 150, preferentemente de 10 a 100 g/10 min, por ejemplo, de 15 a 70 g/10 min (ISO 1133, 190 °C/min, 21,6 kg de carga).

La FRR (MFR₂₁/MFR₅) del LLDPE bimodal está en el intervalo de 10 a 100, preferentemente de 12 a 70, por ejemplo, de 15 a 30.

10 El LLDPE bimodal usado en la presente invención posee una fracción de bajo contenido de xileno soluble. Por tanto, el XS puede ser de menos del 25 % en peso, preferentemente de menos del 20 % en peso.

El LLDPE bimodal se puede formar a partir de etileno junto con al menos otro comonómero de α -olefina que tenga de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.

15 Los comonómeros adecuados son, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

El LLDPE bimodal se compone de las fracciones: una fracción de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de alto peso molecular (HMW), por lo que la fracción de LMW también puede ser un homopolímero de etileno.

20 Si la fracción de LMW es un copolímero, la fracción de HMW puede contener al menos un comonómero que sea el mismo que el empleado en la fracción de LMW. Resulta posible que ambas fracciones sean polímeros de etileno y 1-buteno (o etileno y 1-hexeno y así sucesivamente), aunque se apreciará que ambas fracciones son diferentes incluso si se usa el mismo comonómero en ambos componentes.

25 Por tanto, se prefiere que el LLDPE usado en la presente invención tenga una distribución de contenido de comonómero bimodal.

Por definición, por ejemplo, el peso molecular de los dos componentes debe ser diferente. Las combinaciones de comonómero preferidas incluyen (LMW/HMW) 1-buteno/1-buteno, 1-buteno/1-hexeno, 1-hexeno/1-buteno y 1-hexeno/1-hexeno.

De esta manera, en este caso, el LLDPE bimodal puede ser tanto un copolímero como un terpolímero.

30 También resulta posible que una o ambas fracciones de LMW y HMW puedan contener dos copolímeros, como 1-buteno y 1-hexeno.

35 Una posibilidad adicional es la combinación de la fracción de LMW de homopolímero de polietileno y una fracción de HMW que contiene etileno y dos comonómeros, preferentemente etileno y 1-buteno y 1-hexeno. Por tanto, la fracción de HMW es un terpolímero.

En una realización preferida, el LLDPE bimodal comprende una fracción de LMW y una fracción de HMW, que son ambas copolímeros de etileno/1-buteno con diferente peso molecular y diferente contenido de comonómero.

40 La cantidad del comonómero presente en el LLDPE bimodal en su conjunto es preferentemente del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 12 % en peso, más preferentemente del 3 al 10 % en peso con respecto al etileno.

Tal como se ha indicado anteriormente, el LLDPE bimodal usado como matriz en la presente invención comprende una fracción de bajo peso molecular (LMW) y una fracción de alto peso molecular (HMW).

45 Normalmente, un polietileno, por ejemplo, una composición de LLDPE, que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización que dan como resultado diferentes pesos moleculares (promedios en peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se conoce como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero.

50 Por tanto, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo, LLDPE, mostrará dos o más máximos o típicamente se amplía claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de múltiples fases, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una, su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones típicamente forman, en conjunto, una curva de distribución de peso molecular ampliada para el producto de polímero resultante total.

55 Esto también se aplica al contenido de comonómero.

60 La fracción de LMW tiene un peso molecular más bajo que la fracción de alto peso molecular.

Fracción de LMW:

65 La fracción de bajo peso molecular del LLDPE bimodal tiene un MFR₂ de al menos 10 g/10 min, preferentemente de

ES 2 751 555 T3

al menos 100 g/10 min y más preferentemente de 110 a 3.000 g/10 min, por ejemplo, de 110 a 500 g/10 min, especialmente de 200 a 400 g/10 min.

5 La densidad de la fracción de bajo peso molecular puede variar de 920 a 980 kg/m³, preferentemente de 940 a 970 kg/m³ y más preferentemente de 945 a 965 kg/m³.

La cantidad de la fracción de LMW forma del 25 al 55 % en peso, preferentemente del 35 al 52 % en peso y más preferentemente del 41 al 48 % en peso, del LLDPE bimodal.

10 El componente de peso molecular más bajo puede ser un homopolímero de etileno (es decir, en los casos en los que el etileno es el único monómero presente), pero preferentemente es un copolímero de etileno, especialmente en los casos en los que está presente solo un comonómero. Especial y preferentemente, este es un copolímero de etileno y 1-buteno.

15 El contenido de comonómero en el componente de LMW se mantiene preferentemente más bajo que el del componente de HMW. El contenido de comonómero del orden de menos del 10 % en peso es adecuado, preferentemente de menos del 5 % en peso.

Fracción de HMW

20 La fracción de alto peso molecular debería tener un MFR₂ más bajo y una densidad más baja que la fracción de peso molecular más bajo.

25 La fracción de alto peso molecular debería tener un MFR₂ de menos de 1 g/10 min, preferentemente de menos de 0,5 g/10 min, especialmente de menos de 0,2 g/10 min.

El MFR₂₁ de la fracción de HMW debería ser de menos de 20, preferentemente de menos de 10 g/10 min y más preferentemente de menos de 8 g/10 min.

30 La fracción de alto peso molecular debería tener una densidad de menos de 915 kg/m³, por ejemplo, de menos de 913 kg/m³, preferentemente de menos de 912 kg/m³, especialmente de menos de 910 kg/m³.

Sin embargo, también se prefiere que la densidad de la fracción de HMW sea mayor de 890 kg/m³. De manera ideal, la densidad debería estar en el intervalo de 895 a 912 kg/m³.

35 La fracción de alto peso molecular forma del 75 al 45 % en peso, preferentemente del 65 al 48 % y más preferentemente del 59 al 52 % en peso, del LLDPE bimodal.

40 La fracción de alto peso molecular es preferentemente un copolímero de etileno, en particular, un copolímero binario (es decir, en los casos en los que solo está presente un comonómero) o un terpolímero (con dos comonómeros).

En los casos en los que la fracción de LMW es un homopolímero, la fracción de HMW contiene preferentemente al menos 2 comonómeros de α -olefina.

45 La cantidad de comonómero presente en el HMW difiere de la cantidad de comonómero presente en la fracción de LMW, con el fin de obtener la distribución de contenido de comonómero bimodal deseada.

50 Cabe señalar que las cantidades de comonómero en el componente de HMW no se pueden medir directamente (en un proceso donde el componente de HMW se forma en segundo lugar en un proceso de múltiples fases), sino que se pueden calcular basándose en la cantidad del componente de LMW presente y del polímero final, así como el conocimiento de la división de producción.

Componentes adicionales del LLDPE bimodal

55 El LLDPE bimodal puede comprender otros componentes de polímero, además de las fracciones de LMW y HMW. Por ejemplo, el polímero puede contener hasta el 10 % en peso de un prepolímero de polietileno (que se puede obtener a partir de una etapa de prepolimerización, tal como se conoce bien en la técnica). En caso de tal prepolímero, el componente de prepolímero puede estar comprendido en una fracción de LMW y HMW, preferentemente una fracción de LMW, tal como se ha definido anteriormente.

60 Tal como resulta de conocimiento común, las cantidades de todos los componentes suman hasta el 100 % para el componente (A).

Fabricación

65 Los polímeros de LLDPE bimodal se pueden preparar, por ejemplo, mediante el mezclado mecánico de dos componentes de polímero preparados por separado o preferentemente mediante el mezclado *in situ* en un proceso de polimerización de múltiples fases durante el proceso de preparación de los componentes de polímero.

Una posibilidad adicional es la polimerización de los dos componentes usando dos catalizadores de polimerización de Ziegler Natta diferentes en un proceso de polimerización de una fase.

Sin embargo, resulta importante garantizar que las fracciones de alto y bajo peso molecular se mezclen entre sí antes de la extrusión. Esto se logra de la manera más ventajosa usando un proceso de múltiples fases.

5 Preferentemente, el LLDPE bimodal se produce en una polimerización de dos fases usando el mismo catalizador de Ziegler-Natta en ambas etapas.

Preferentemente, el LLDPE bimodal se elabora usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguida de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

10 Un sistema de reactor de bucle - reactor de fase gaseosa es comercializado por Borealis como un sistema de reactor BORSTAR.

Cualquier LLDPE bimodal usado como material de matriz de acuerdo con la presente invención se forma preferentemente en un proceso de dos fases que comprende una primera polimerización de bucle en suspensión, seguida de una polimerización en fase gaseosa.

20 Las condiciones usadas en tal proceso se conocen bien. En los reactores de suspensión, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 85-110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 0,5 a 8 MPa (de 5 a 80 bares) (por ejemplo, 5-6,5 MPa (50-65 bares)) y el tiempo de residencia generalmente estará en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, de 0,5 a 2 horas). El diluyente usado generalmente será un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En tales reactores, si se desea, se puede efectuar la polimerización en condiciones supercríticas. La polimerización en suspensión también se puede llevar a cabo en masa donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que se está polimerizando.

25 En los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 1 a 2,5 MPa (de 10 a 25 bares) y el tiempo de residencia generalmente será de 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo, tal como el nitrógeno, o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como el propano, junto con el monómero (por ejemplo, etileno).

30 Preferentemente, la fracción de bajo peso molecular se produce en un reactor de bucle de funcionamiento continuo donde el etileno se polimeriza opcionalmente en presencia de uno o varios comonómeros, un catalizador de polimerización de Ziegler Natta con cocatalizadores convencionales, es decir, compuestos del metal del Grupo 13, como los compuestos de alquilo de Al, y un agente de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano.

40 La fracción de alto peso molecular se puede formar después en un reactor de fase gaseosa usando el mismo catalizador. En los casos en los que la fracción de HMW se elabora como segunda etapa en una polimerización de múltiples fases, no resulta posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, por ejemplo, en el proceso de polimerización descrito anteriormente de la presente invención, la densidad, el MFR₂, etc. de la fracción de HMW se pueden calcular usando las ecuaciones de Kim McAuley. Por tanto, tanto la densidad como el MFR₂ se pueden hallar usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, junio de 1991, Vol. 37, n.º 6, páginas 825-835. La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor. El MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se conoce el MFR₂ final y el MFR₂ después del primer reactor.

Todos los componentes del LLDPE bimodal se elaboran usando un catalizador de Ziegler Natta.

50 Los catalizadores de Ziegler-Natta preferidos comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal del Grupo 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como metal activo. Además, este puede contener otros metales o elementos, como los elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferentemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferentemente, este se ha soportado sobre un material de soporte, tal como un vehículo de óxido inorgánico o haluro de magnesio.

55 Se proporcionan ejemplos de tales catalizadores, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, WO 2004/000902, EP 810235 y WO 99/51646.

60 En una realización, un catalizador del tipo de Ziegler Natta, en donde los componentes activos se dispersan y solidifican dentro del soporte basado en Mg mediante el método de emulsión/solidificación, se adapta al catalizador de PE, por ejemplo, tal como se desvela en el documento WO03/106510 de Borealis, por ejemplo, de acuerdo con los principios proporcionados en las reivindicaciones de los mismos.

65 En otra realización preferible, el catalizador es un catalizador con soporte no de sílice, es decir, los componentes activos no se soportan en un soporte de sílice externo. Preferentemente, el material de soporte del catalizador es un material de soporte basado en Mg. Los ejemplos de tales catalizadores de Ziegler-Natta preferidos se describen en el documento EP 0 810 235.

En una realización muy preferible de la invención, la composición de polietileno se produce usando catalizadores de ZN desvelados en los documentos EP 688794, EP 835887, WO 2004/000933, WO 2004/000902 o WO 2004/106393.

Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donadores de electrones, etc. convencionales.

5 Tales LLDPE bimodales están disponibles en el mercado adicionalmente a través de Borealis con los nombres comerciales FB2230, FB2269, FB4230, FB4370, FB2310, FB 3450, FX1001, FX1002, etc.

10 El LLDPE bimodal se puede usar como material virgen y como material reciclado para formar la matriz (A). También resulta posible usar una mezcla de un material virgen y un material reciclado.

Si el LLDPE bimodal se usa como material reciclado, entonces este material se origina a partir de residuos recuperados tanto posconsumo como posindustriales, que se vuelven a granular.

15 Componente (B):

El componente (B) de la mezcla de la invención es una composición de poliamida, que se dispersa en la matriz (A) descrita anteriormente.

20 La composición puede comprender el 100 % de poliamida o, en caso de que se use un material reciclado de múltiples componentes, al menos el 20 % en peso de poliamida.

La poliamida se puede seleccionar de poliamidas alifáticas, semiaromáticas o aromáticas, que pueden tener una estructura cristalina, semicristalina o amorfa.

25 La poliamida puede ser, además, una poliamida virgen o un material reciclado que comprenda poliamida.

Se pueden producir poliamidas adecuadas mediante la condensación de cantidades equimolares de un ácido dicarboxílico alifático o aromático que contenga de 4 a 12 átomos de carbono con una diamina, en la que la diamina contiene de 4 a 14 átomos de carbono. Se puede emplear un exceso de diamina para proporcionar un exceso de grupos terminales amina sobre grupos terminales carboxilo en la poliamida.

30 Los ejemplos de poliamidas incluyen polihexametilen-adipamida (nylon 66), polihexametilen azelaamida (nylon 69), polihexametilen sebacamida (nylon 610) y polihexametilen dodecanoamida (nylon 612) y poliamidas producidas mediante la apertura de anillo de lactamas, es decir, policaprolactama (nylon 6), lactama poliláurica, ácido poli-11-aminoundecanoico, bis(ϕparaaminociclohexil) metano dodecanoamida.

35 También resulta posible usar en la presente invención las poliamidas preparadas mediante la copolimerización de dos de los polímeros anteriores o la terpolimerización de los polímeros anteriores o sus componentes, por ejemplo, 6T/DT, un copolímero de ácido tereftálico (T) y 2-metilpentametilendiamina (D) y hexametilendiamina (6).

40 Preferentemente, las poliamidas son semicristalinas y alifáticas o semiaromáticas con un punto de fusión superior a 200 °C o estas o son amorfas.

Las poliamidas preferidas incluyen nylon 6,6, nylon 6, nylon 612, nylon 11, nylon 12, nylon 1212, nylon amorfo, copolímeros de nylon 6/6,6.

45 Las poliamidas más preferidas incluyen nylon 6,6, nylon 612 y nylon 6. Se debe entender que este componente puede comprender mezclas de dos o más nylon.

50 Tal como ya se ha indicado anteriormente, la poliamida puede ser un material virgen o puede ser una poliamida que se derive de un material reciclado.

En caso de un material reciclado, este material puede estar compuesto de poliamida pura, es decir, solo poliamida, o el material puede ser un material de múltiples componentes que comprenda poliamida y al menos una poliolefina.

En caso de un material de múltiples componentes, la cantidad de la poliamida puede ser de hasta el 60 % en peso, preferentemente de hasta el 55 % en peso, por lo que el resto hasta el 100 % es la al menos una poliolefina.

55 La al menos una poliolefina es preferentemente polietileno, como el LDPE o el LLDPE, etc.

60 Tal material de múltiples componentes puede contener hasta 5 poliolefinas diferentes y se puede originar a partir de películas de múltiples capas usadas en el área de envasado, por ejemplo. Tales películas de múltiples capas están compuestas principalmente de poliolefinas, preferentemente polietilenos, como constituyente principal, y de poliamida, que se usa como capa de barrera.

Además, una práctica común es que tales películas de múltiples capas también contengan una capa de unión, que se localiza entre la capa de poliamida y las capas de poliolefina con el fin de crear una adhesión entre capas.

65 Además, tales películas de múltiples capas típicamente contienen aditivos habituales, como antioxidantes, agentes de deslizamiento, agentes de antibloqueo, agentes de antiempañamiento, pigmentos, agentes antiestáticos, etc.

Componente (C):

La mezcla de la invención puede comprender, además, un compatibilizante opcional, que también se dispersa en la matriz (A).

5 Un compatibilizante opcional adecuado es el polietileno que se injerta con un compuesto de ácido mono o policarboxílico o un derivado del mismo como agente de injerto.

Tales polietilenos injertados se conocen en el estado de la técnica y están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de DuPont, Uniroyal, Exxon, Aldrich Chemical Company, AkzoNobel, DOW, Borealis, BASF, etc.

10 El polietileno a injertar puede ser cualquier polietileno seleccionado de polímeros de etileno lineales, como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), etc. producido en un proceso a baja presión y de polietileno producido en un proceso de polimerización a alta presión mediante la polimerización por radicales libres (LDPE).

15 Los polietilenos pueden ser homopolímeros o copolímeros.
Los polietilenos lineales se pueden producir mediante una diversidad de métodos usando catalizadores convencionales, como los catalizadores de Ziegler-Natta, los catalizadores de tipo Phillips o los catalizadores de metaloceno.

20 El término "lineal" significa que en estos polímeros las cadenas ramificadas de unidades de monómero polimerizadas colgantes de la "cadena principal" del polímero principal están sustancialmente ausentes, mientras que los polímeros de LDPE contienen cadenas ramificadas de unidades de monómero polimerizadas colgantes de la "cadena principal" del polímero principal.

25 El polietileno producido en un proceso de polimerización a alta presión mediante la polimerización por radicales libres (LDPE) puede ser un homopolímero o un copolímero de etileno con comonómeros seleccionados de comonómeros de alfa-olefina C₃ a C₁₂ o comonómeros polares, como acrilatos de alquilo C₁-C₆, metacrilatos de alquilo C₁-C₆ o acetatos, por ejemplo, acetato de vinilo.

30 Los polímeros adecuados son, por ejemplo, etilen-metilacrilato (EMA), etilen-metilmetacrilato (EMMA), etilen-propilacrilato y etilen-butilacrilato (EBA).

El proceso de polimerización a alta presión se puede realizar en reactores tubulares o de autoclave bien conocidos o mezclas de los mismos, preferentemente en reactores tubulares.

35 En caso de que el polietileno a injertar sea un polietileno lineal, el polietileno puede ser un homopolímero (HDPE) o un copolímero de etileno con uno o más comonómeros de alfa-olefina C₃ a C₁₂, preferentemente comonómeros C₄ a C₈ y, opcionalmente, comonómeros polares, como acrilatos de alquilo C₁-C₆, metacrilatos de alquilo C₁-C₆.

Los comonómeros adecuados son propileno 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Los comonómeros particularmente preferidos son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. El comonómero de α -olefina más preferido es 1-hexeno.

40 El copolímero lineal puede tener una densidad en el intervalo de aproximadamente 850 kg/m³ a aproximadamente 970 kg/m³, preferentemente de aproximadamente 890 kg/m³ a aproximadamente 960 kg/m³ y lo más preferentemente de aproximadamente 920 kg/m³ a aproximadamente 945 kg/m³.

45 Preferentemente, se usan polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), que se han producido usando un catalizador de Ziegler-Natta o un catalizador de metaloceno. Más preferentemente, el polietileno a injertar es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que se ha producido usando un catalizador de metaloceno.

50 El índice de fluidez MFR₂ de los LLDPE preferidos está en el intervalo de 1 a 20 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 1 a 10 g/10 min.

El MFR₂ se mide de acuerdo con la ISO 1133 (Cond. 4) a una temperatura de 190 °C con una carga de 2,16 kg.

55 Resulta evidente para los expertos de las técnicas relevantes que la densidad dependerá, en gran parte, del uso como comonómero/s y de la cantidad de dicho/s comonómero/s incorporado/s en el copolímero.

El/los comonómero/s copolimerizado/s con etileno para elaborar LLDPE comprende/n de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 35 % en peso del copolímero, preferentemente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 %, lo más preferentemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 15 %.

60 Como agente de injerto se puede usar cualquier compuesto de ácido mono o policarboxílico o un derivado del mismo, que se sabe que es adecuado para este fin por parte de la persona experta en la materia. Preferentemente, el agente de injerto es un ácido mono o policarboxílico insaturado o un derivado del mismo, tal como anhídridos, ésteres y sales (tanto metálicas como no metálicas). Preferentemente, el grupo insaturado está en conjugación con el grupo carboxílico.

65 Los ejemplos de tales agentes de injerto incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido

nádico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido crotónico y sus derivados, como anhídridos, sales de metales, ésteres, amidas o imidas, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico, metacrilato de glicidilo, acrilamida, maleimida, etc.

5 Los agentes de injerto preferidos son el ácido maleico y sus derivados, tales como el anhídrido maleico, y, en particular, el anhídrido maleico.

El injerto se puede llevar a cabo mediante cualquier proceso conocido en la técnica, tal como el injerto en una masa fundida sin un disolvente o en solución o dispersión o en un lecho fluidizado. Preferentemente, el injerto se realiza en una extrusora o mezcladora calentada, por ejemplo, en una extrusora de doble husillo.

10 El injerto se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un iniciador de radicales, pero preferentemente se lleva a cabo en presencia de un iniciador de radicales, tal como un peróxido orgánico, peréster orgánico o hidroperóxido orgánico.

15 La cantidad de dicho agente de injerto añadido al polietileno es preferentemente de 0,01 a 3,0 partes en peso, más preferentemente de 0,03 a 1,5 partes en peso del compatibilizante (C).

20 Tales LLDPE injertados están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de Du Pont (MB110 con el 0,9 % de ácido maleico; MB158 con el 0,3 % de ácido maleico; etc.) o a través de DOW (por ejemplo, AMPLIFY™ GR 380, injertado con anhídrido de ácido maleico) o a través de Arkema Group (por ejemplo, Orevac® 18302 y Orevac® OE807, LLDPE modificados con anhídrido maleico) o a través de Borealis (por ejemplo, BorCoat™ ME0420, es decir, un polietileno injertado con anhídrido maleico), etc.

25 Los aditivos convencionales también pueden estar presentes en el compatibilizante en pequeñas cantidades, preferentemente de hasta, como máximo, el 4 % en peso. Por ejemplo, un antioxidante puede estar presente en una cantidad de, como máximo, 10.000 ppm, más preferentemente de, como máximo, 5.000 ppm y lo más preferentemente de, como máximo, 3.000 ppm.

Se pueden añadir aditivos convencionales antes o después del injerto.

30 Tal como resulta de conocimiento común, las cantidades del polietileno, el agente de injerto y los aditivos convencionales opcionales suman hasta el 100 % para el compatibilizante (C).

Mezcla homogénea compatible

La mezcla de la presente invención comprende los componentes (A) y (B) y, opcionalmente, el componente (C).

35 La cantidad del componente (A) es del 30 al 98 % en peso, preferentemente del 40 al 97 % en peso.

La cantidad del componente (B) es del 2 al 70 % en peso, preferentemente del 3 al 60 % en peso.

La cantidad del componente (C) es del 0 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso.

40 Tal como resulta de conocimiento común, las cantidades de los componentes (A), (B) y (C) suman hasta el 100 % para la mezcla de la invención.

45 La mezcla heterogénea compatible de la invención, que usa el material de matriz específico, es decir, el polietileno lineal bimodal de baja densidad (LLDPE) que se produce con un catalizador de Ziegler-Natta, muestra una buena rigidez, así como una buena resistencia al impacto y deformación a la rotura, con una disminución menor de la deformación a la rotura y resistencia al impacto a medida que aumenta el contenido de poliamida en comparación con las mezclas que usan un polietileno unimodal como material de matriz.

Además, usando dicha matriz específica, la adición de un compatibilizante a una mezcla que contiene material de poliamida reciclado no es obligatoria con el fin de lograr propiedades mecánicas satisfactorias.

50 Una ventaja adicional es que el material de matriz, es decir, el LLDPE bimodal, se puede usar en forma virgen, así como en forma regranulada y reciclada o como una mezcla de material virgen y reciclado con el fin de lograr propiedades mecánicas satisfactorias.

55 Por tanto, la mezcla heterogénea compatible de la invención es adecuada para su uso en las películas para envasado, artículos moldeados por inyección y soplado, láminas extruidas, películas agrícolas, revestimientos industriales, perfiles, tuberías, etc.

PARTE EXPERIMENTAL

A) MÉTODOS

60 Densidad

La densidad del polímero se midió de acuerdo con el Método A de la ISO 1183-1:2004 en una muestra para ensayo moldeada por compresión preparada de acuerdo con la EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se proporciona en kg/m³.

65 MFR

El índice de fluidez se estudió de acuerdo con la norma SFS-EN ISO 1133-1 Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR). Parte 1: Método normalizado. La norma especifica los métodos para la determinación del índice de fluidez en masa (MFR) de materiales termoplásticos en condiciones específicas de temperatura y carga.

5 Las mediciones se realizaron con un peso de 2,16 kg a una temperatura de 230 °C. Los índices de fluidez se analizaron mediante la medición del peso del material extruido que provenía a través del troquel en 1,0 minuto, la toma de un promedio de 3 mediciones y la multiplicación del valor por 10 para obtener el valor final para el índice de fluidez en 10 minutos.

10 Contenidos de comonomero

El contenido de comonomero de los productos obtenidos se midió con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con RMN en ¹³C.

15 Resistencia al impacto con entalla Charpy

La resistencia al impacto con entalla Charpy se mide de acuerdo con la norma ISO, ISO 179-1 Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy. Parte 1: Ensayo de impacto no instrumentado.

20 Se usaron muestras para ensayo mecanizadas de las láminas moldeadas por compresión hasta dar muestras de ensayo de ISO 179-1/1eA, con las dimensiones de: longitud $l = 80 \pm 2$ mm, ancho $b = 10,0 \pm 0,2$ mm y espesor $h = 4,0 \pm 0,2$ mm. La entalla tipo A con una profundidad de $2 \pm 0,2$ mm y el radio de la punta de entalla $r_N = 0,25 \pm 0,05$ mm se mecanizó sobre el borde de la muestra para ensayo. Las muestras se acondicionaron en la atmósfera convencional (23 ± 2 °C y el 50 ± 5 % de humedad relativa) durante al menos 16 horas antes del ensayo.

25 Los ensayos también se realizaron en la atmósfera convencional usando una máquina de ensayos de tipo péndulo Zwick y un martillo de 4,0 kJ. Se sometieron a ensayo al menos 10 muestras para ensayo por muestra. Después del impacto, los tipos de rotura se evaluaron visualmente entre las categorías de rotura completa, CB, rotura móvil, HB, rotura parcial, PB, y sin rotura, NB.

Ensayo de tracción

30 Las propiedades de tracción se determinaron de acuerdo con la ISO 527-1 Plásticos. Determinación de las propiedades de tracción. Parte 1: Principios generales. La norma especifica los principios generales para el procedimiento de ensayo, las condiciones y las muestras para ensayo de ensayo.

35 Las muestras para ensayo de tracción se cortaron con troquel a partir de las láminas de 4 mm de espesor producidas usando un troquel específico para la muestra para ensayo de ensayo 1A con forma de mancuerna de acuerdo con la ISO 527-2. Antes del ensayo, las muestras para ensayo se acondicionaron durante al menos 16 horas en la atmósfera convencional y los ensayos se realizaron en las mismas condiciones atmosféricas.

40 Los ensayos de tracción se realizaron usando la máquina de ensayo universal Zwick/Roell. Se sometieron a ensayo al menos 5 muestras para ensayo para cada muestra y los resultados se presentan como el promedio de estos 5 resultados. La velocidad de ensayo fue de 1 mm/min hasta el módulo de tracción, es decir, hasta el alargamiento del 0,25 %, y, después de eso, la velocidad fue de 50 mm/min. Las propiedades estudiadas en el ensayo de tracción fueron el módulo de tracción (E_t), la tensión de tracción (σ_M), la tensión en el límite elástico (σ_V), el alargamiento en el límite elástico (ϵ_V), la tensión a la rotura (σ_B), el alargamiento a la rotura (ϵ_B), y el alargamiento a la rotura nominal (ϵ_{tB}).

45 B) EJEMPLOS

COMPONENTE (A)

Preparación del catalizador:

50 El catalizador se ha preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento WO 2004/000933

Polimerización

55 El componente (A) se preparó en un sistema de reactor de múltiples fases a escala piloto que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Una etapa de prepolimerización precedió a la etapa de polimerización real. La fase de prepolimerización se llevó a cabo en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 80 °C a una presión de aproximadamente 6,5 MPa (65 bares) usando el catalizador de polimerización preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento WO 2004/000933 y trietilaluminio como cocatalizador.

60 La relación molar del aluminio del cocatalizador respecto al titanio del catalizador fue de aproximadamente 20. Se alimentó etileno en una relación de (200 g de C₂)/(1 g/catalizador). Se usó propano como diluyente y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR₂ del prepolímero hasta aproximadamente 10 g/10 min. La suspensión obtenida junto con el catalizador prepolimerizado y el cocatalizador de trietilaluminio se transfirieron a la etapa de polimerización real, es decir, se introdujeron en un reactor de bucle de 500 dm³, en donde también se introdujo una alimentación continua de propano, etileno, 1-buteno e hidrógeno.

65 El reactor de bucle se hizo funcionar a 95 °C de temperatura y 6 MPa (60 bares) de presión. Las condiciones de

proceso se ajustaron tal como se muestra en la Tabla 1 para formar un polímero que tenía un MFR₂ de 300 g/10 min y una densidad de aproximadamente 951 kg/m³ a una velocidad de producción de aproximadamente 30 kg/h.

- 5 La suspensión se transfirió después a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, donde se añadieron etileno, comonomero de 1-buteno e hidrógeno adicionales, junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente de HMW en presencia del componente de LMW. El reactor de fase gaseosa se hizo funcionar a una temperatura de 80 °C y una presión de 2 MPa (20 bares). Las condiciones de proceso se ajustaron tal como se muestra en la Tabla 1 para formar el polímero final.
- 10 El polvo del reactor se estabilizó después con aditivos convencionales y se peletizó de una manera conocida usando una extrusora de doble husillo de contrarrotación CIM90P fabricada por Japan Steel Works. Las propiedades de producto de los polímeros finales peletizados se proporcionan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1: Preparación del Componente (A):

Parámetros	Unidad	
Reactor de bucle		
Concentración de C ₂	[% en moles]	5
Relación de H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	300
Relación de C ₄ /C ₂	[mol/kmol]	790
Densidad de bucle	[kg/m ³]	951
MFR ₂ de bucle	[g/10 min]	300
Reactor de fase gaseosa		
Presión parcial de C ₂	[MPa] (bares)	0,45 (4,5)
Relación de H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	7
Relación de C ₄ /C ₂	[mol/kmol]	700
Velocidad de producción	[kg/h]	75
División [% de GPR]	-	59
MFR ₅ de polímero final peletizado	[g/10 min]	1,2
Densidad de polímero final peletizado	[kg/m ³]	926

15 COMPONENTE (B)

Poliamida nativa:

- 20 Ultramid B27: Se usó una calidad de poliamida 6 disponible en el mercado con una baja viscosidad denominada en el presente documento PA-L. La densidad de la PA fue $\rho=1,13 \text{ g/cm}^3$.

Material reciclado de múltiples componentes (MCRM (B))

- 25 El material de múltiples componentes reciclado era una mezcla de dos películas de envasado de múltiples capas diferentes que se sabe que contienen una capa de poliamida para la barrera de oxígeno. Se recibieron películas de un fabricante de películas en forma de rollos de película de aproximadamente 40 cm de ancho. El contenido de poliamida de la mezcla reciclada se determinó mediante la medición del peso de base (masa por metro cuadrado) de ambas películas y el uso de este valor para calcular la densidad de las películas. El peso de base se midió mediante el corte con troquel de 3 muestras redondas con un área de 100 cm² y el peso de las mismas. El peso de base de la película fue, por ende, el valor cien veces mayor del promedio de las tres muestras medidas. Se supuso que la densidad total de una película era una función de la fracción en peso de PA, al asumir que el resto de la película consiste en materiales con la densidad del LDPE, $\rho_{LDPE}=0,920 \text{ g/cm}^3$, de acuerdo con la siguiente función:
- 30

35
$$\rho_{PA} * x + \rho_{LDPE} * (1 - x) = \rho_{Material\ reciclado},$$

- en la que x es la fracción en peso de PA. Estos cálculos dieron como resultado el 27 y el 50 % en peso para las dos películas caracterizadas, respectivamente. Como la mezcla se preparó en una relación en peso de 1:1 de las dos películas, la cantidad final de poliamida en la mezcla fue, por tanto, del 38,5 % en peso. Debido a la inexactitud de este método de caracterización, se ha usado un valor del 40 % en peso como valor para la fracción en peso de poliamida en la mezcla reciclada.
- 40

- El material reciclado usado en este estudio se produjo mediante el mezclado de los dos materiales de película recibidos en conjunto en una relación en peso de 1:1. Como el material estaba en forma de película, el mezclado requirió algunas preparaciones antes del mezclado. Las películas se pensaron en pilas de aproximadamente 200 g a temperatura elevada (180 °C) hasta dar láminas de 4 mm de espesor. Después, las láminas se trituraron hasta dar pequeños copos y los diferentes materiales de película se mezclaron en seco. La mezcla en copos se procesó después a través de una
- 45

extrusora Werner & Pfleiderer ZSK30W a la temperatura de 240 °C. La mezcla se extruyó hasta dar tiras que posteriormente se peletizaron para una preparación de compuestos adicional.

COMPONENTE (C)

5 Como componente C, se ha usado Borcoat™ ME0420, un polietileno injertado con anhídrido maleico, disponible en el mercado a través de Borealis.

Mezcla heterogénea compatible

10 Se prepararon varias mezclas usando la Werner & Pfleiderer, ZSK30W, una extrusora de doble husillo de corrotación, con L/D=38. La velocidad de husillo se mantuvo a 150-200 rpm, las temperaturas de husillo fueron de 200-240 °C. Los compuestos se procesaron mediante el mezclado en seco de los componentes de mezcla en forma de pellas y la preparación de compuestos de los mismos de manera reactiva alimentándolos en la extrusora a través de una tolva y extruyéndolos hasta dar hebras. Posteriormente, las hebras se enfriaron en un baño de agua y se cortaron hasta dar pequeñas pellas mediante un peletizador de hebras.

20 Si se usó un compatibilizante, los compuestos de matriz se prepararon mediante el mezclado en seco del compuesto (A) puro con el 5 % en peso de componente (C) (es decir, compatibilizante injertado con anhídrido maleico) y el procesamiento de las mezclas a través de la extrusora. Si no se ha añadido el componente C, el material de matriz se ha usado en forma virgen.

25 Después de esto, los compuestos de matriz, tal como se han preparado anteriormente, o el material de matriz puro (solo el componente (A)) se mezclaron en diferentes relaciones con la poliamida de baja viscosidad, PA-L. La poliamida se secó durante aproximadamente 15 horas a 75 °C con el fin de retirar el exceso de humedad ya que la poliamida es un material hidrófilo y el exceso de humedad podría causar volatilidades durante el procesamiento y causar hidrólisis en las cadenas de PA.

Los compuestos con el material reciclado se prepararon de la misma manera.

30 Como Ejemplos comparativos EC1-EC4, se usaron mezclas que usaban un PE unimodal como matriz. El PE unimodal era el HE2591 disponible en el mercado a través de Borealis que tenía una densidad de 944 kg/m³ y un MFR₂₁ de 10 g/10 min (190 °C), producido con un catalizador de Cr. La matriz unimodal se denomina A-U

35 Tabla 2: composiciones de mezcla:

Ejemplos	Ref. 1	Ref. 2	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	EC1	EC2	EC3	EC4
Componentes de mezcla	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
Matriz (A)	100		95	90,25	80,75	70				
Matriz (A-U)		100					95	90,25	80,75	70
(C)			5	4,75	4,25	0	5	4,75	4,25	0
PA (B)* pura				5	15	0		5	15	0
MCRM (B)**						30				30
Velocidad de husillo [rpm]			200	200	200	150	200	200	200	200
T fluidez [°C]			206	246	245	243	240	249	248	248
Rendimiento [kg/h]			9	9	9	5	5	5	5	5
* PA (B) pura es la poliamida nativa de baja viscosidad, tal como se ha descrito anteriormente ** MCRM (B) es el material reciclado de múltiples componentes usado como componente (B), tal como se ha descrito anteriormente, (C) es el compatibilizante Ref. es el Ejemplo de referencia que contiene solo material de matriz (A)										

Las propiedades mecánicas de las mezclas se estudiaron mediante ensayos de tracción y ensayos de impacto con entalla Charpy.

40 Los resultados se muestran en las Tablas 3 y 4 con valores numéricos reales, así como con el cambio (Δ) en porcentaje (en comparación con los materiales de referencia: Ej. 1 - Ej. 4 en comparación con Ref. 1; EC1 a EC4 en comparación con Ref. 2, redondeado a una posición decimal).

45

Tabla 3: Ensayos de tracción

Ej.	Módulo de tracción	Δ +/-	Tensión en el límite elástico	Δ +/-	Deformación en el límite elástico	Δ +/-	Tensión a la rotura	Δ +/-	Deformación a la rotura	Δ +/-
Unidad	[MPa]	%	[MPa]	%	%	%	[MPa]	%	%	%
Ref. 1	342		11,3		14		24,5		800	
Ej. 1	350	2,3	11,4	0,9	14	0	23,8	2,9	800	0
Ej. 2	428	25,1	12,2	8,0	11	21,4	20,1	18,0	590	26,3
Ej. 3	504	47,4	13,3	17,7	10,6	24,3	15,3	37,6	412	48,5
Ej. 4	424	24,0	12,3	8,9	13	7,1	15,5	36,7	450	43,8
Ref. 2	776		22		11		33,4		860	
EC1	744	4,1	21,3	3,2	11	0	28,6	14,4	730	15,1
EC2	760	2,1	21,2	3,6	9,8	10,9	25,7	23,1	650	24,4
EC3	825	6,3	21,9	0,5	8,7	20,9	19,7	41,0	18	97,9
EC4	676	12,9	19,2	12,7	11	0	14,1	57,8	41	95,2

Tal como se puede observar a partir de la Tabla 3 y la Figura 1, la mezcla de la invención con la matriz bimodal conduce a una disminución menor de la deformación a la rotura cuando el contenido de poliamida o material reciclado aumenta en la mezcla en comparación con las mezclas que usan una matriz unimodal.

La deformación a la rotura es un parámetro importante para determinar la ductilidad de un material, es decir, la medida del grado en que el material se deformará antes de la fractura. Este es un factor importante cuando se forma el material, tal como la laminación y la extrusión.

10

Tabla 4: Ensayo de impacto con entalla Charpy

Ej.	Resistencia al impacto	Δ +/-
Unidad	[kJ/m ²]	%
Ref. 1	61	
Ej. 1	65,8	+7,9
Ej. 2	64,1	+5,1
Ej. 3	40,6	-33,4
Ej. 4	52,2	-14,4
Ref. 2	18,7	
EC1	20,4	9,1
EC2	12	-35,8
EC3	5,2	-72,2
EC4	8,13	-56,5

Tal como se puede observar a partir de la Tabla 4 y la Figura 2, la mezcla de la invención con la matriz bimodal conduce a una disminución menor de la resistencia al impacto cuando el contenido de poliamida o material reciclado aumenta en la mezcla en comparación con las mezclas que usan una matriz unimodal.

15

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles que comprenden
- 5 (A) del 30 al 98 % en peso de una matriz que comprende un polietileno lineal de baja densidad con una densidad (ISO 1183) de 900 a 940 kg/m³ que contiene al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀, además de etileno, que se ha producido en un proceso usando un catalizador de Ziegler-Natta y que comprende
- 10 (A-1) del 25 al 55 % en peso de una fracción de bajo peso molecular que es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀ y
(A-2) del 45 al 75 % en peso de una fracción de alto peso molecular que es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina C₃-C₁₀,
- 15 de tal manera que el polietileno lineal de baja densidad tiene una distribución de peso molecular bimodal,
(B) del 2 al 70 % en peso de una composición de poliamida que comprende del 20 al 100 % en peso de una poliamida seleccionada de poliamidas alifáticas, semiaromáticas o aromáticas con una estructura cristalina, semicristalina o amorfa y del 0 al 80 % en peso de al menos una poliolefina, dispersada en la matriz (A) y
(C) del 0 al 10 % en peso de un compatibilizante que es un polietileno injertado con un compuesto de ácido mono o policarboxílico o un derivado del mismo como agente de injerto, por lo que la cantidad de dicho agente de injerto es de 0,01 a 3,0 partes en peso del componente (C).
- 20
2. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la matriz (A) puede ser un polietileno lineal bimodal de baja densidad virgen o un polietileno lineal bimodal de baja densidad reciclado o una mezcla de polietileno lineal bimodal de baja densidad virgen y reciclado.
- 25
3. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el polietileno lineal de baja densidad de la matriz (A) tiene una distribución de contenido de comonomero bimodal.
- 30
4. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente (B) puede comprender
- el 100 % en peso de poliamida nativa o reciclada o
- un material reciclado que es un material de múltiples componentes que comprende del 20 % en peso hasta el 60 % en peso de poliamida y al menos una poliolefina en una cantidad del 40 al 80 % en peso de componente (B).
- 35
5. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el material de múltiples componentes se origina a partir de una película de múltiples capas usada en el área de envasado, por lo que tales películas están compuestas de poliolefinas, preferentemente polietilenos, como constituyente principal, y de poliamida, que se usa como capa de barrera y capa de unión opcional y aditivos habituales.
- 40
6. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polietileno del componente (C) puede comprender polímeros de etileno lineales seleccionados de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno lineal de densidad media (LMDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) producido en procesos a baja presión y polietileno producido en un proceso de polimerización a alta presión mediante polimerización por radicales libres (LDPE).
- 45
7. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el etileno lineal es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que se ha producido usando un catalizador de metaloceno.
- 50
8. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de injerto del componente (C) es un ácido mono o policarboxílico insaturado o un derivado del mismo seleccionado de anhídridos, ésteres, amidas, imidas y sales.
- 55
9. Mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente de injerto de ácido del componente (C) es ácido maleico o anhídrido de ácido maleico.
- 60
10. Uso de mezclas de poliamida-polietileno heterogéneas compatibles de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en películas para envasado, artículos moldeados por inyección y soplado, láminas extruidas, películas agrícolas, revestimientos industriales, perfiles, tuberías.

Figura 1: Diferencias/cambios en la deformación a la rotura en comparación con el material de matriz

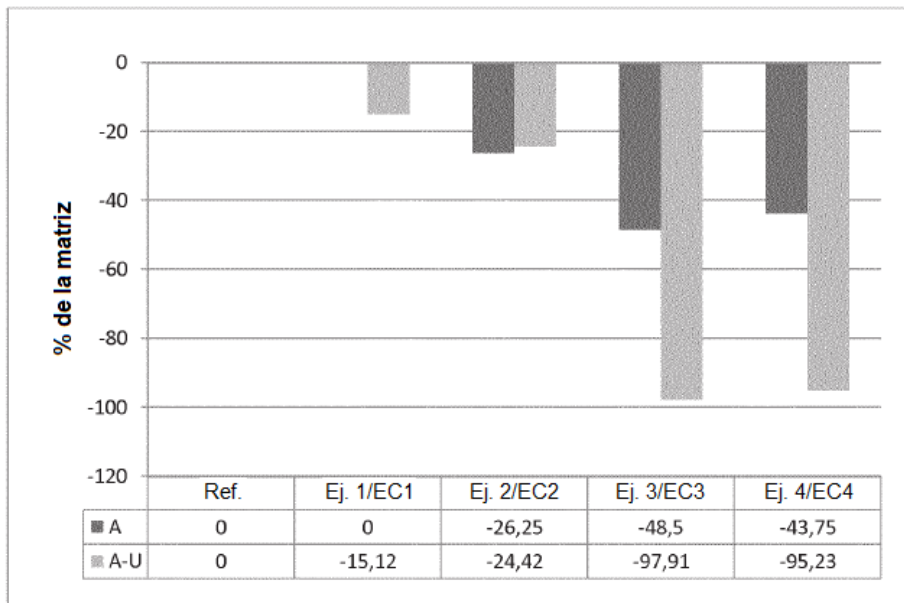


Figura 2: Diferencias/cambios en la resistencia al impacto en comparación con el material de matriz

