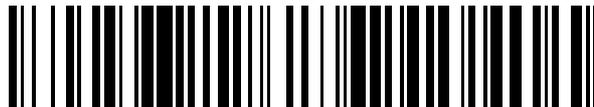


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 413**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2012 PCT/EP2012/063217**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007619**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012 E 12734913 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2729525**

54 Título: **Polietileno catalizado con metaloceno**

30 Prioridad:

08.07.2011 EP 11173375

08.07.2011 EP 11173376

10.10.2011 EP 11184554

10.10.2011 EP 11184553

08.06.2012 EP 12171379

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

03.06.2020

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**VANTOMME, AURÉLIEN;
BERNARD, PIERRE;
MICHEL, JACQUES;
WILLOCQ, CHRISTOPHER y
SIGWALD, ARMELLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 764 413 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

Poliétileno catalizado con metaloceno

Campo de la invención

5 La presente invención, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 18, se refiere a una resina de polietileno con una distribución de peso molecular y composición preferentemente multimodal, con mayor preferencia bimodal. La presente invención también se refiere a dicha resina de polietileno para la preparación de películas.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno se ha usado en la producción de diversos productos de película, como bolsas y empaques. Los ejemplos de tales productos incluyen aplicaciones de sacos de envío, bolsas de fertilizantes, bolsas de aislamiento, empaques de alimentos, película de laminación.

Los documentos US 2010/099824, US 2010/029883 y EP 1 674 504 describen composiciones de polietileno multimodales para películas con buenas propiedades ópticas y de impacto.

15 Las películas de poliolefina soplada orientadas biaxialmente se conocen en general en la técnica y se han usado en la producción de artículos tales como bolsas de basura, bolsas de compras, envolturas de alimentos y cualquier cantidad de artículos que requieran orientación de la cadena de polímero tanto en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) de la película. Aunque las películas fundidas pueden procesarse para lograr la orientación biaxial, se prefieren en general las películas sopladas, ya que generalmente requieren menos pasos de procesamiento posteriores para lograr buenas propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas convenientes incluyen impacto de dardo, resistencia al desgarro tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, resistencia a la tracción tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal, módulo elástico, resistencia a la perforación lenta, etc. Las propiedades ópticas que se requieren, específicamente, la transparencia, se miden bajo brillo y opacidad.

20 La adaptación de las propiedades de las poliolefinas, como el polietileno, para ajustarse a la aplicabilidad deseada está en constante progreso. En este caso en particular, el objetivo es tener un mejor equilibrio entre las propiedades mecánicas y ópticas.

30 Se sabe que el polietileno catalizado con metaloceno que tiene densidades altas y medias tiene buenas propiedades ópticas. Sin embargo, para las aplicaciones de película, tienen propiedades mecánicas que aún pueden mejorarse, en particular el impacto de dardo, la resistencia al desgarro y la resistencia a la perforación lenta. Por otro lado, por ejemplo, el polietileno preparado con catalizadores de sitio dual en fase gaseosa o con catalizadores Ziegler-Natta tienen buenas propiedades mecánicas, pero propiedades ópticas más pobres. Se requieren agentes de nucleación para mejorar el brillo y la opacidad. Sin embargo, los agentes de nucleación no son particularmente efectivos para las resinas de polietileno. Por ejemplo, para una opacidad del 30 %, un agente de nucleación no puede mejorar la opacidad a menos del 25 %.

35 El objetivo de la presente invención es lograr propiedades mecánicas sobresalientes tales como impacto de dardos y/o resistencia a la perforación lenta y/o resistencia al desgarro, así como también buenas propiedades ópticas tales como opacidad y brillo.

Otro objetivo es mantener también una buena procesabilidad de las composiciones de resina de polietileno, es decir, una alta resistencia a la fusión, para proporcionar una composición de resina de polietileno particularmente adecuada para las aplicaciones de película.

40 Sumario de la invención

45 De acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, la presente invención proporciona una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, que comprende del 45 % en peso al 75 % en peso de una fracción de baja densidad, dicha fracción tiene una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C; en el que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³; en el que el Mw/Mn del polietileno es de 2,8 a 6; en el que el índice de fusión MI₂ de la resina de polietileno es de 0,1 a 5 g/10 min medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es inferior al 70 %, según lo analizado por el análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) y, en el que la resina de polietileno tiene una g_{reo} de menos de 0,80.

Preferentemente, la resina de polietileno comprende una fracción que tiene una densidad más alta que la fracción de baja densidad, en el que la relación M_w de la fracción de baja densidad/M_w de la fracción de densidad más alta es menor que 6 y mayor que 2,5;

En un segundo aspecto, de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 14, la presente invención también proporciona una película que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

5 En un tercer aspecto, de acuerdo con las reivindicaciones 15 y 16, la presente invención también proporciona un procedimiento de preparación de una resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención, en el que dicha resina de polietileno se prepara en al menos dos reactores conectados en serie en presencia de un sistema catalítico que contiene metaloceno. Preferentemente, el sistema que contiene metaloceno comprende un metaloceno seleccionado de un bisindenil metaloceno enlazado o un indenil metaloceno bis-tetrahidrogenado enlazado o una mezcla de ambos.

10 En un cuarto aspecto, de acuerdo con la reivindicación 17, la presente invención también proporciona una geomembrana producida por extrusión de lámina plana o por extrusión de lámina soplada que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

15 En un quinto aspecto, de acuerdo con la reivindicación 18, la presente invención también proporciona un césped artificial con mechón insertado a partir de una película cortada o monofilamentos que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

En los siguientes pasajes, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto así definido puede combinarse con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferente o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como preferentes o ventajosas.

20 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un gráfico que muestra las curvas de Distribución de Composición Química (CCD) obtenidas para la resina 129 con dos condiciones de enfriamiento ATREF (temple, 6 °C/h).

25 La Figura 2 representa un gráfico que muestra los perfiles ATREF de temple para la resina 129 y la resina 8H, y comparativamente para dos mPE monomodales (densidad 0,923 g/cm³ y 0,934 g/cm³) y bimodal PE GX4081 de Basell.

La Figura 3 representa un gráfico que muestra las curvas de Distribución de Composición Química (CCD) obtenidas para la resina 129 y la resina 8H, y comparativamente para dos mPE monomodales (densidad 0,923 g/cm³ y 0,934 g/cm³) y bimodal PE GX4081 de Basell con ATREF de temple.

30 La Figura 4 representa un gráfico que representa la fracción de peso acumulada en función de SCB/1000C para la resina 129 y la resina 8H, y comparativamente para dos mPE monomodales (densidad 0,923 g/cm³ y 0,934 g/cm³) y bimodal PE GX4081 de Basell.

La Figura 5 representa un gráfico que representa la fracción de peso acumulada en función de SCB/1000C para la fracción de baja densidad de la resina 129 obtenida con dos condiciones de enfriamiento ATREF (temple, 6 °C/h).

Descripción detallada de la invención

35 Antes de describir los presentes aspectos de la invención, se debe entender que la presente invención no se limita a materiales, productos, artículos o procesos particulares descritos, los cuales, por supuesto, pueden variar. Se debe entender también, que la terminología que se usa en la presente memoria no es para el propósito de describir aspectos particulares solamente, y no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención se limitará solamente por las reivindicaciones anexas.

40 Como se usa en la presente memoria, las formas singulares "un", "uno/una" y "el/la" incluyen ambos referentes, singular y plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A manera de ejemplo, "una poliolefina" significa una poliolefina o más de una poliolefina.

45 Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" como se usa en la presente memoria son sinónimos con "que incluyen", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros adicionales no referidos, elementos o etapas del procedimiento. Se apreciará que los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" como se usa en la presente memoria comprenden los términos "que consiste de", "consiste" y "consiste de".

50 La referencia a intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, las fracciones incluidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 pueden incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refieren, por ejemplo, a una serie de elementos, y también pueden incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere, por ejemplo, a medidas). La referencia de los puntos finales también incluye los valores de los puntos finales (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico referido en la presente memoria pretende incluir todos los sub-intervalos incluidos en la misma.

Todas las referencias citadas en la presente memoria descriptiva se incorporan por este medio como referencia en su totalidad. En particular, las enseñanzas de todas las referencias a los que se hace referencia en la presente memoria se incorporan como referencia.

- 5 De acuerdo con el primer aspecto de la invención, se proporciona una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución multimodal de peso molecular y composición, dicha resina de polietileno catalizada con metaloceno comprende de 45 % en peso a 75 % en peso de una fracción de baja densidad, dicha fracción con una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³, por ejemplo inferior o igual a 0,916 g/cm³, preferentemente inferior o igual a 0,915 g/cm³, preferentemente inferior o igual a 0,914 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C,
- 10 en la que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³, preferentemente de 0,920 a 0,940 g/cm³, con mayor preferencia 0,920 a 0,936 g/cm³;
- en la que el M_w/M_n del polietileno es de 2,8 a 6,0, preferentemente de 3,0 a 6,0, preferentemente de 3,0 a 5,0, preferentemente de 3,0 a 4,0, con mayor preferencia de 3,5 a 4,0;
- 15 en la que el índice de fusión MI2 de la resina de polietileno de 0,1 a 5,0 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 2,0 g/10 min; medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; y
- en la que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es inferior al 70%, según se analizó mediante el análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura), y en la que la resina de polietileno tiene un g_{reo} de menos de 0,80.
- 20 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "resina de polietileno catalizada por metaloceno", "polietileno catalizado por metaloceno" y "composición de resina de polietileno" son sinónimos y se usan indistintamente y se refieren a un polietileno producido en presencia de un catalizador de metaloceno.
- Preferentemente, la resina de polietileno catalizada con metaloceno comprende del 50 % en peso al 75 % en peso de la fracción de baja densidad, preferentemente del 55 % al 75 % en peso de la fracción de baja densidad, basada en el peso total de la resina de polietileno.
- 25 En una realización preferente, la M_w de la fracción de polietileno de baja densidad es de 80 a 180 kDa.
- En una realización preferente, el CDBI de la fracción de polietileno de baja densidad es mayor que 80 %, preferentemente mayor que 85 %, con mayor preferencia mayor que 90 %, según lo analizado por TREF en condiciones de enfriamiento lento (velocidad de enfriamiento de 6 °C/hora) (también referido en la presente memoria como ATREF clásico). La fracción de polietileno de baja densidad se puede obtener a partir de la resina de polietileno catalizada con metaloceno al fraccionar la resina en dos fracciones con TREF preparativo.
- 30 En una realización, el índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple.
- En una realización, el índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) de la resina de polietileno es de al menos 30 %, como se analiza mediante análisis TREF de temple, preferentemente al menos 35 %. En una realización preferente, el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es inferior al 70 % y superior al 30 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple. En una realización preferente, la resina de polietileno comprende una fracción que tiene una densidad más alta que la fracción de baja densidad, en la que la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad es menor que 6,0 y mayor que 2,5. Por ejemplo, la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad puede ser menor que 6,0 y mayor que 2,6, por ejemplo, la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad puede ser menor que 5,50 y mayor que 2,60, por ejemplo menor que 5,30 y mayor que 2,70.
- 35 En una realización, el índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) de la resina de polietileno es de al menos 30 %, como se analiza mediante análisis TREF de temple, preferentemente al menos 35 %. En una realización preferente, el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es inferior al 70 % y superior al 30 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple. En una realización preferente, la resina de polietileno comprende una fracción que tiene una densidad más alta que la fracción de baja densidad, en la que la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad es menor que 6,0 y mayor que 2,5. Por ejemplo, la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad puede ser menor que 6,0 y mayor que 2,6, por ejemplo, la relación M_w de la fracción de baja densidad/ M_w de la fracción de mayor densidad puede ser menor que 5,50 y mayor que 2,60, por ejemplo menor que 5,30 y mayor que 2,70.
- 40 Preferentemente, la resina de polietileno catalizada con metaloceno tiene un índice de polidispersión (PI) de al menos 6,5, por ejemplo, de al menos 6,7, por ejemplo, de al menos 6,9, por ejemplo de al menos 7,0.
- Preferentemente, la resina de polietileno catalizada con metaloceno tiene un g_{reo} de menos de 0,80, por ejemplo, menos de 0,75. Preferentemente, la resina de polietileno catalizada con metaloceno tiene un g_{reo} de más de 0,35.
- En una realización, la presente invención también cubre una composición de resina de polietileno que tiene:
- 50 - una distribución de peso molecular con una M_w/M_n de 2,8 a 6, preferentemente de 3 a 6; preferentemente, la apariencia de la curva de distribución de peso molecular exhibe el aspecto de una distribución monomodal: un solo pico y ningún hombro visible en la curva de distribución;
- una densidad de 0,920 a 0,945, por ejemplo 0,928 a 0,940 g/cm³ medida siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C;

adecuada para preparar una película que tiene

al menos una, preferentemente dos, con mayor preferencia las tres, de las siguientes propiedades mecánicas:

- un impacto de dardo (g/μm) medido de acuerdo con ISO 7765-1 al menos igual al valor expresado por la siguiente ecuación (la ecuación expresa el aumento observado del impacto de dardo para la película de acuerdo con la invención como disminución de la densidad);

$$\text{Dardo} \geq 1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{(d-0,91815)/0,004119}} \right];$$

- en la que d es la densidad expresada en g/cm³ medido de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C,
- una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina, medida de acuerdo con ASTM D 1922, que es superior o igual al valor expresado por la siguiente ecuación (la ecuación expresa el desgarro en la dirección de la máquina en función de la densidad):

$$\text{DesgarroM} \geq 1,3 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left((d-0,92736)/(-0,00453322) \right) + 0,5 * \pi \right) \right];$$

- en la que d es la densidad expresada en g/cm³ medido de acuerdo con ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, y en el que el argumento de a tan se expresa en radianes;
- una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con ASTM D5748; y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:
- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;
- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782;

en el que tanto las propiedades mecánicas como ópticas se miden en una película soplada de 40 μm de grosor preparada con dicha composición de resina de polietileno mediante el uso de un equipo de línea de película soplada que tiene una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación de longitud a diámetro del tornillo 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de línea de congelación de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

Los términos entre paréntesis para la ecuación del dardo expresan el impacto del dardo en función de la densidad para los grados de película de polietileno catalizado con metaloceno monomodal. Hay una mejora de al menos un 40 % con respecto a las composiciones monomodales de resinas de polietileno catalizadas con metaloceno para el intervalo de densidad cubierto por la invención.

Como ejemplo, para una densidad de 0,934 g/cm³, la resistencia al impacto de un dardo puede ser de al menos 3,5 g/μm y de 0,930 g/cm³ La resistencia al impacto del dardo puede ser superior a 4,5 g/μm medida de acuerdo con la norma ISO 7765-1.

Para la resistencia al desgarro de Elmendorf, la expresión entre paréntesis en la ecuación describe el aumento de la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina en función de la densidad, en comparación con las resinas de polietileno catalizadas por metaloceno monomodal. Hay al menos un 35 % de mejora de la resistencia al desgarro de Elmendorf para las resinas de acuerdo con la invención.

Como ejemplo, para una densidad de 0,934 g/cm³, una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina es de al menos 30 N/mm medida de acuerdo con ASTM D 1922;

En una realización, la composición es adecuada para preparar una película que tiene:

- una resistencia al impacto del dardo (g/μm) de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{(d-0,91815)/0,004119}} \right]$, y

- una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina de al menos

$$1,3 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right],$$

y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;
- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

5 En otra realización, la composición es adecuada para preparar una película que tiene:

- una resistencia al impacto del dardo (g/μm) de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$ y

10 una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;
- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

En otra realización más, la composición es adecuada para preparar una película que tiene:

- una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina de al menos

15

$$1,3 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right] y$$

- una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con ASTM D5748. y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;

20

- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

Preferentemente, la composición tiene un índice de fusión MI2 de 0,1 a 5 g/10 min, medido siguiendo el procedimiento de la prueba estándar ISO 1133 condición D a una temperatura de 190 °C. Con mayor preferencia, las composiciones para películas sopladas tienen un MI2 de 0,2 a 3,8 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 3 g/10 min.

25 En una realización, la presente invención también cubre un procedimiento de preparación de la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención que comprende

- una fracción de polietileno A, con un porcentaje en peso de 35 a 45 de la composición de resina de polietileno, que tiene un índice de fusión de 1,0 a 200 g/10 min y una densidad de 0,920 a 0,965 g/cm³;

30 - y una fracción B de polietileno, a un porcentaje en peso de 45 a 75, preferentemente de 55 a 65 de la composición de resina de polietileno, que tiene un índice de fusión de 0,01 a 1 g/10 min y una densidad de 0,910 a 0,918 g/cm³,

en la que cada fracción se prepara en un reactor diferente de al menos dos reactores conectados en serie en presencia de un sistema catalítico que contiene metaloceno, preferentemente dicho sistema catalizador que contiene metaloceno que comprende un metaloceno seleccionado de un bisindenil metaloceno enlazado, un metaloceno indenil bis-tetrahidrogenado enlazado o una mezcla de ambos,

35

la composición de resina de polietileno que tiene una densidad de 0,920 a 0,945 g/cm³, por ejemplo de 0,928 a 0,940 g/cm³, por ejemplo de 0,930 a 0,936 g/cm³, medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, una distribución de peso molecular con un M_w/M_n de 2,8 a 6, preferentemente de 3 a 6, y preferentemente, un índice de fusión MI2 de 0,1 a 5 g/10 min, preferentemente de 0,2 a 4 g/10 min, medido

40

siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 condición D en un temperatura de 190 °C.

El metaloceno se puede seleccionar de las fórmulas (I) y (II) a continuación.

La invención cubre en particular películas preparadas a partir de esta composición de resina de polietileno.

Preferentemente, la composición de resina de polietileno es una composición de resina de polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal, es decir, que consiste esencialmente en las fracciones de polietileno A y B.

Preferentemente, el metaloceno comprende un bis(tetrahidroindenilo) no sustituido enlazado, tal como dicloruro de etileno-bis(tetrahidroindenilo) circonio y difluoruro de etileno-bis(tetrahidroindenilo)circonio.

- 5 Preferentemente, los dos reactores en serie son dos reactores de bucle, con mayor preferencia dos reactores de bucle de suspensión o dos reactores de bucle completo líquido, es decir, un reactor de bucle doble líquido completo.

Preferentemente, la fracción A de polietileno se produce en el primer reactor y la fracción B de polietileno se produce en el segundo reactor. Preferentemente, la fracción A de polietileno no se desgasifica.

- 10 En una realización alternativa, dicha fracción B de polietileno se produce en el primer reactor y dicha fracción A de polietileno se produce en el segundo reactor. Preferentemente, la fracción B de polietileno se desgasifica, de manera que la fracción A producida en el segundo reactor está sustancialmente libre de comonomero, particularmente para densidades de polietileno de fracción A superiores a 0,960 g/cm³.

Las mismas condiciones y propiedades de la composición de resina de polietileno se aplican al procedimiento para producir esa resina.

- 15 La presente invención también abarca una película que comprende o que consiste esencialmente en una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, dicha resina comprende del 45 % en peso al 75 % en peso de una fracción de baja densidad, dicha fracción tiene una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C,

- 20 en la que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³,

en la que el M_w/M_n del polietileno es de 2,8 a 6,

en la que el índice de fusión MI2 de la resina de polietileno de 0,1 a 5 g/10 min medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; y

- 25 en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura).

En una realización, la invención también cubre la película que comprende o que consiste esencialmente en la composición de resina de polietileno en la que la película tiene

al menos una, preferentemente dos, con la máxima preferencia las tres, de las siguientes propiedades mecánicas:

- 30 - una resistencia al impacto del dardo (g/μm) de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$ con dardo medido de acuerdo con ISO 7765-1.

- una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina de al menos

35 $1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$; la resistencia al desgarro se mide de acuerdo con

ASTM D 1922.

- una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con ASTM D5748

y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;

- 40 - una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

en el que tanto las propiedades mecánicas como ópticas se miden en una película soplada de 40 μm de grosor preparada con dicha composición de resina de polietileno mediante el uso de un equipo de línea de película soplada que tiene una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación de longitud a diámetro del tornillo 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de línea de congelación de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

ES 2 764 413 T3

En una realización, la película tiene:

- una resistencia al impacto del dardo (g/μm) de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$ medido de acuerdo con ISO 7765-1 y

5 - una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina de al menos $1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan\left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$ medido de acuerdo con ASTM D 1922.

y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;

10 - una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

En otra realización, la película puede tener:

una fuerza de impacto de dardo de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$ medido de acuerdo con ISO 7765-1 y opcionalmente

15 - una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con ASTM D5748.

y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

- un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;

- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

En otra realización más, la película tiene:

20 - una resistencia al desgarro de Elmendorf (N/mm) en la dirección de la máquina de al menos

$1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan\left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$ medido de acuerdo con ASTM D 1922 y

- una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con ASTM D5748.

y al menos una, preferentemente ambas, de las siguientes propiedades ópticas:

25 - un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con ASTM D-2457 en un ángulo de 45°;

- una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con ISO 14782

La película puede ser una película soplada o fundida.

La invención también cubre el procedimiento de preparación de las películas. Se aplican las mismas condiciones y propiedades que para la composición de resina de polietileno.

30 Finalmente, la invención también abarca el uso de la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención para preparar películas, en particular películas fundidas y películas sopladas.

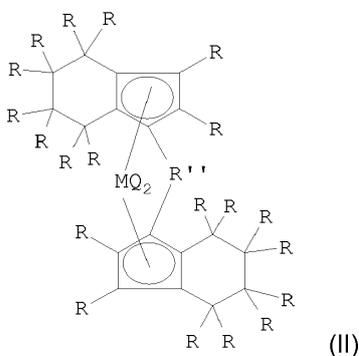
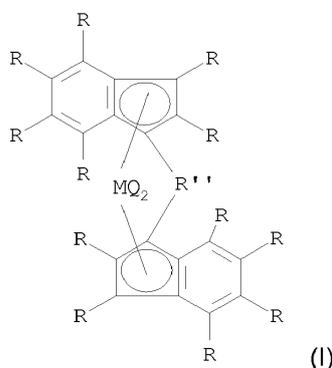
El término "multimodal" se refiere a la "distribución de peso molecular multimodal" de una resina de polietileno, que tiene dos o más poblaciones distintas, pero posiblemente superpuestas de macromoléculas de polietileno que tienen pesos moleculares promedio diferentes. Un polietileno bimodal tendrá dos fracciones de polietileno A y B. La composición de resina de polietileno bimodal en la presente invención tiene preferentemente una distribución de peso molecular "monomodal aparente", que es una curva de distribución de peso molecular con un solo pico y sin hombro. La composición de resina de polietileno se obtiene preferentemente mezclando a nivel de partículas de polietileno en la que las diferentes fracciones de polietileno se pueden obtener operando dos reactores en diferentes condiciones de polimerización y transfiriendo la primera fracción al segundo reactor, es decir, los reactores están conectados en serie.

40

Los dos reactores pueden funcionar bajo el modo de división de comonomero/hidrógeno de configuración "inversa" (también descrita en la presente memoria como "inversa"), en el que se produce una primera fracción A de bajo peso molecular (alto índice de fusión) y polietileno de alta densidad en el primer reactor y se produce una segunda fracción B de alto peso molecular (índice de fusión bajo) y polietileno de baja densidad en el segundo reactor. En este caso, la primera fracción de polietileno no necesita desgasificarse antes de transferirse al segundo reactor. La fracción A de polietileno está preferentemente sustancialmente libre de comonomero, particularmente para densidades de fracción A de al menos 0,960 g/cm³.

Esto es opuesto a la configuración "directa", en la que la primera fracción B de polietileno de baja densidad y alto peso molecular se produce en el primer reactor y la segunda fracción A de polietileno de alta densidad y bajo peso molecular se produce en el segundo reactor, en cuyo caso la primera fracción B de polietileno se desgasifique preferentemente para eliminar sustancialmente todo el comonomero no polimerizado y, por lo tanto, dicha segunda fracción A esté sustancialmente libre de comonomero, particularmente para densidades de la fracción A de al menos 0,960 g/cm³.

La composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención se prepara en presencia de un sistema catalítico que contiene metaloceno. El metaloceno comprende un bis-indenilo enlazado y/o un componente catalizador de indenilo bis-tetrahidrogenado enlazado. El metaloceno se selecciona de una de las siguientes fórmulas (I) o (II):



en las que cada R es igual o diferente y se selecciona independientemente de hidrógeno o XR^v en el que X se elige del Grupo 14 de la Tabla Periódica (preferentemente carbono), oxígeno o nitrógeno y cada R 'es igual o diferente y se elige de hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v + 1 es la valencia de X, preferentemente R es un grupo hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo; R'' es un puente estructural entre los dos indenilos o indenilos tetrahidrogenados para impartir estereorigidez que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un dialquil germanio, silicio o siloxano, o un radical alquil fosfina o amina; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno, preferentemente Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio.

Cada componente de indenilo o tetrahidro indenilo puede estar sustituido con R de la misma manera o de manera diferente entre sí en una o más posiciones de cualquiera de los anillos fusionados. Cada sustituyente se elige independientemente.

Si el anillo de ciclopentadienilo está sustituido, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos como para afectar la coordinación del monómero de olefina con el metal M. Cualquier sustituyente XR^v en el anillo de ciclopentadienilo es preferentemente metilo. Con mayor preferencia, al menos uno y con la máxima preferencia ambos anillos de ciclopentadienilo están sin sustituir.

En una particular realización preferente, el metalloceno comprende un bis-indenilo no sustituido enlazado y/o indenilo bis-tetrahidrogenado, es decir, todos los R son hidrógenos. Con mayor preferencia, el metalloceno comprende un indenilo bis-tetrahidrogenado enlazado no sustituido. Con la máxima preferencia, el metalloceno es dicloruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio o difluoruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio.

5 Los metallocenos imparten en el polietileno una incorporación de comonomero altamente regular a lo largo de todas las longitudes de cadena, por lo que la distribución de comonomero es bastante estrecha, es decir, el índice de amplitud de distribución de composición (CDBI) de la fracción de baja densidad es preferentemente superior al 50 %, con mayor preferencia superior al 70 %, preferentemente mayor que 75 %, aún con mayor preferencia mayor que 80 %. Esto se puede medir mediante análisis TREF.

10 El sistema catalítico activo usado para polimerizar etileno comprende el componente catalítico descrito anteriormente y un agente activador adecuado que tiene una acción ionizante.

Los agentes activadores adecuados son bien conocidos en la técnica: ellos incluyen alquilos de aluminio, aluminoxano o compuestos basados en boro. Preferentemente, el agente activador se selecciona de alquilos de aluminio, con mayor preferencia de uno o más de TIBAL, TEAL o TNOAL. Con la máxima preferencia, el agente activador es TIBAL.

15 Opcionalmente, el componente catalizador puede ser soportado sobre un soporte. Preferentemente, el soporte es sílice, una sílice alúmina modificada o una sílice modificada, por ejemplo, sílice modificada con MAO o un soporte de sílice fluorada.

20 La polimerización del polietileno de alta densidad producido por metalloceno se puede llevar a cabo en fase gaseosa, disolución o suspensión. La polimerización en suspensión se usa preferentemente para preparar la composición de resina de polietileno, preferentemente en un reactor de circuito cerrado de suspensión o un reactor continuamente agitado. La temperatura de polimerización varía de 20 a 125 °C, preferentemente de 55 a 105 °C, con mayor preferencia de 60 a 100 °C y con la máxima preferencia de 65 a 98 °C y la presión varía de 0,1 a 10 MPa, preferentemente de 1 a 6 MPa, con mayor preferencia de 2 a 4,5 MPa, durante un tiempo que varía de 10 minutos a 6 horas, preferentemente de 1 a 3 horas, con la máxima preferencia de 1 a 2,5 horas.

25 Se usa preferentemente un reactor de bucle doble para llevar a cabo la polimerización. Con mayor preferencia, los dos reactores en serie son preferentemente un reactor de bucle doble completo en suspensión o líquido en el que cada bucle se opera bajo condiciones diferentes para producir la composición de resina de polietileno.

30 Como se describió anteriormente, el reactor de bucle doble puede funcionar en la configuración "inversa" o en la configuración "directa".

35 En una realización, la fracción de baja densidad (fracción B) de índice de fusión bajo, tiene una densidad de al menos 0,910 g/cm³, preferentemente de al menos 0,912 g/cm³ y como máximo 0,918 g/cm³, con mayor preferencia como máximo 0,916 g/cm³, aún con mayor preferencia como máximo 0,914 g/cm³. Con la máxima preferencia es de aproximadamente 0,915 a 0,918 g/cm³. La fracción B tiene un índice de fusión MI de al menos 0,01 g/10 min, preferentemente de al menos 0,05 g/10 min, con mayor preferencia de al menos 0,1 g/10 min y aún con mayor preferencia de al menos 0,2 g/10 min y como máximo 1 g/10 min, con mayor preferencia como máximo 0,8 g/10 min, aún con mayor preferencia como máximo 0,6 g/10 min. Con la máxima preferencia, el MI es de 0,2 a 0,5 g/10 min. La fracción B de polietileno está presente en un por ciento en peso de 45 a 75, preferentemente de 55 a 65 de la composición de resina de polietileno, preferentemente de 57 a 63, con la máxima preferencia de 58 a 62.

40 La densidad de la fracción de densidad más alta (A) se vincula a la de la fracción de baja densidad (B) mediante la siguiente expresión:

$$d = W_A * d_A + (1 - W_A) * d_B$$

en la que W_A es la fracción en peso de la fracción A, d_A es la densidad de la fracción A, d_B es la densidad de la fracción B, y en la que la suma de ambas fracciones A y B en peso (W_A+ W_{si}) es 1.

45 En una realización, la fracción de densidad más alta (A) tiene un peso molecular bajo.

50 En una realización, la fracción de densidad más (fracción A) y alto índice de fusión, tiene una densidad de al menos 0,920 g/cm³, al menos 0,927g/cm³, preferentemente al menos 0,930 g/cm³, por ejemplo al menos 0,940 g/cm³, con mayor preferencia de al menos 0,942 g/cm³, aún con mayor preferencia de al menos 0,945 g/cm³ y como máximo 0,965 g/cm³, con mayor preferencia como máximo 0,962 g/cm³ y aún con mayor preferencia de como máximo 0,960. Con la máxima preferencia es de aproximadamente 0,927 a 0,958 g/cm³. La fracción A tiene un índice de fusión MI de al menos 0,5 g/10 min, preferentemente de al menos 0,8 g/10 min, con mayor preferencia de al menos 1 g/10 min, aún con mayor preferencia de al menos 5 g/10 min y con la máxima preferencia de al menos 10 g/10 min y como máximo 200 g/10 min, con mayor preferencia como máximo 155 g/10 min, aún con mayor preferencia como máximo 100 g/10 min. Con la máxima preferencia, el MI es de 0,8 a 100 g/10 min. La fracción A de polietileno está

presente en un por ciento en peso de 35 a 45 de la composición de resina de polietileno, preferentemente de 37 a 43, con la máxima preferencia de 38 a 42.

El índice de fusión y la densidad de la fracción en el segundo reactor se determinaron mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$\text{LogMI}_{\text{final}} = \text{Peso}\%_{1\text{er}} \times \text{LogMI}_{1\text{er}} + \text{Peso}\%_{2\text{do}} \times \text{LogMI}_{2\text{do}}$$

$$\text{densidad}_{\text{final}} = \text{Peso}\%_{1\text{ra}} \times \text{densidad}_{1\text{ra}} + \text{Peso}\%_{2\text{do}} \times \text{densidad}_{2\text{do}}$$

En las que

- "final" significa "de la resina de polietileno"
- "1er" significa "de la fracción de polietileno producida en el primer reactor"
- 10 - "2do" significa "de la fracción de polietileno producida en el segundo reactor, a continuación del primer reactor"

El peso molecular promedio en peso (M_w) de la segunda fracción (B) se puede determinar mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$M_{wB} = (M_w - W_A * M_{wA}) / (1 - W_A)$$

- 15 basado en la regla aditiva para mezclas de polietileno miscible de distribución de peso molecular similar (por ejemplo, en el presente caso, $D (M_w/M_n)$ puede estar entre 2,3 y 2,7), con M_w siendo el M_w de la resina final.

$$M_w = W_A * M_{wA} + (1 - W_A) * M_{wB}$$

Esta regla de mezcla es como se describe en LA Utracki y B. Schlund en Polym. Eng. Sci. 27, 1512 (1987)

El número promedio de peso molecular M_n , de la fracción B se puede calcular a partir de M_{wB} dividiendo su valor por 2,6.

- 20 La composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención tiene una densidad de 0,920 a 0,945 g/cm³, por ejemplo, de 0,928 a 0,940 g/cm³, preferentemente 0,930 a 0,938 g/cm³, con mayor preferencia 0,932 a 0,936 g/cm³, con la máxima preferencia 0,932 a 0,934 g/cm³. El tipo y la cantidad de comonómeros usados para preparar los copolímeros útiles con la invención determinarán la densidad del copolímero. Los ejemplos de comonómeros que pueden usarse para preparar la composición de resina de la invención incluyen alfa-olefinas que tienen de 3 a 12
- 25 átomos de carbono, en particular propileno, buteno, hexeno y octeno. Preferentemente se usa hexeno. Un experto habitual en la técnica de preparación de copolímeros sabrá cómo variar la alimentación de monómero para cualquier unidad de producción particular para lograr una densidad especificada.

- 30 La composición de resina de polietileno tiene preferentemente un índice de fusión MI2 de 0,1 a 5, 0,1 a 4 g/10 min, preferentemente 0,2 a 4,0 g/10 min, aún con mayor preferencia 0,3 a 3,0 g/10 min siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 condición D a una temperatura de 190 °C. Estos son intervalos para composiciones de resina de polietileno particularmente adecuadas para aplicaciones de película.

Más particularmente, las composiciones para películas sopladas tienen un MI2 de 0,1 a 4 g/10 min, con la máxima preferencia de 0,1 a 3,0 g/10 min. Con mayor preferencia, las composiciones para películas fundidas tienen un MI2 de 2,5 a 5 g/10 min, con la máxima preferencia de 2,5 a 4,0 g/10 min.

- 35 La composición de resina de polietileno de la presente invención tiene preferentemente una distribución de peso molecular multimodal, preferentemente bimodal, con una distribución de peso molecular "monomodal aparente", que es una curva de distribución de peso molecular con un pico único y sin hombro. La composición de resina de polietileno tiene una curva de distribución de peso molecular ampliada debido a la composición bimodal del peso molecular.
- 40 En una realización preferente, las composiciones de resina de polietileno de la presente invención tienen una composición bimodal medida por análisis TREF. El análisis TREF se puede realizar como se describe en Wild y otros J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441) o patente de los Estados Unidos núm. 5,008,204). Los perfiles TREF se obtuvieron en modo analítico (ATREF) mediante el uso de dos condiciones de enfriamiento: temple y 6 °C/h (ATREF clásico). El TREF también se operó en modo preparativo (PTREF) para obtener las fracciones de
- 45 baja densidad y de densidad más alta.

El análisis TREF se puede realizar con el instrumento TREF por Polymer ChAR (Valencia, España). Los perfiles TREF se pueden obtener mediante el uso de las siguientes condiciones: ATREF de temple (TREF analítico):

disolución en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a 160 °C durante 1 h, detector (índice de refracción diferencial DRI), inyección de la disolución en la columna ATREF a aproximadamente 30 °C. velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta 130 °C. concentración 0,05% w

5 ATREF clásico: se preparó una disolución de 0,05 % en peso de polietileno como se describe para el TREF de temple a 160 °C y se inyectó en la columna ATREF y se dejó enfriar lentamente (a 6 °C/h) de 100 a 30 °C.

10 Para calibrar la temperatura de elución con SCB (ramificación de cadena corta) (determinada por RMN), TREF analizó muestras de SCB conocida y distribución de composición de comonomero estrecha (con CDBI > 90 %) y esto permitió obtener una curva de calibración T elución -SCB. Mediante el uso de la curva de distribución acumulativa de PE eluida como función de SCB, calculamos CDBI (índice de amplitud de distribución de composición) como se enseña en WO 93/03093 páginas 18-19 y Figura 17. Se observó una clara distinción entre las especies de baja densidad (fracción con densidad < 0,918 g/cm³) y las especies de más alta densidad con un marcado carácter bimodal del perfil de distribución SCB.

15 Preferentemente, el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es inferior al 70%, preferentemente inferior al 68 % según lo analizado por TREF de temple, y el CDBI de la fracción de polietileno de baja densidad es superior al 70 %, preferentemente superior al 75 %, con mayor preferencia superior al 80 %, según lo analizado por TREF.

La M_w/M_n de la composición es de 2,8 a 6, por ejemplo, de 3 a 6, preferentemente de 2,8 a 5,5, con mayor preferencia de 2,9 a 5,0, con la máxima preferencia de 2,9 a 4,6, pero con la máxima preferencia de 3,0 a 4,5.

La densidad se mide de acuerdo con la ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

20 El índice de fusión MI2 y el índice de fusión de alta carga HLMI se miden por el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D, respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190 °C. La distribución del peso molecular se define por la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w al número promedio de peso molecular M_n, según lo determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 La composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención tiene propiedades reológicas particulares. Las resinas de acuerdo con la invención exhiben una mejora de la viscosidad de corte cero.

La mejora de la viscosidad de corte cero está vinculada a g_{reo} que es una cuantificación de la cantidad de ramificación de cadena larga (LCB) tal como lo prueban las técnicas reológicas.

g_{reo} puede determinarse de acuerdo con la divulgación en el documento WO 2008/113680:

$$g_{\text{reo}}(PE) = \frac{M_w(\text{SEC})}{M_w(\eta_0, \text{MWD}, \text{SCB})}$$

30 en la que M_w (SEC) es el peso molecular promedio en peso obtenido de la cromatografía de exclusión por tamaño expresada en kDa, como se describe anteriormente,

y en la que M_w (η₀, MWD, SCB) se determina de acuerdo con lo siguiente:

$$M_w(\eta_0, \text{MWD}, \text{SCB}) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026 (\ln \eta_0) + 0,955 (\ln p) - 0,007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + (0,02355 (\ln M_z)^2))$$

35 La densidad p se mide en g/cm³ y medido de acuerdo con la ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

40 La viscosidad de corte cero η₀ en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de extender el intervalo de frecuencia a valores inferiores a 10⁻⁴ s⁻¹ o inferior, y tomando el supuesto habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y velocidad de corte. La viscosidad de corte cero η₀ se estima al ajustar la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η-W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en equipos ARES-G2 (fabricados por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal. La frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, típicamente de 0,1 a 250 rad/s, y la tensión de corte es típicamente del 10 %. En la práctica, el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de estrés de manera que después de 1200 s la tensión total es inferior al 20 %. El aparato usado es un AR-G2 fabricado por TA instruments.

45 El PI (índice de polidispersión) determinado por procedimientos reológicos proporciona una segunda medición de la polidispersidad del peso molecular

El índice de polidispersión (PI) se determinó a una temperatura de 190 °C utilizando el modelo de reómetro de placas paralelas ARES-G2 comercializado por TA instruments (EE. UU.), que opera a una frecuencia de oscilación

que aumenta de 0,1 rad/seg a aproximadamente 300 rad/seg. Del módulo de cruce se puede derivar el PI por medio de la ecuación: $PI = 10^6/Gc$ en el que Gc es el módulo de cruce que se define como el valor (expresado en Pa) en el que $G'=G''$ en el que G es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

5 Las composiciones de resina de polietileno de acuerdo con la invención también tienen buena procesabilidad y alta resistencia a la fusión.

10 La resistencia a la fusión aumenta a medida que disminuye MI2 y a medida que g_{reo} disminuye. En una realización, las resinas de polietileno de la invención tienen un g_{reo} por debajo de 0,9, y tienen una mayor resistencia a la fusión que otras resinas bimodales con g_{reo} cerca de 1 (PE lineal). La procesabilidad mejorada de las resinas de la invención también se puede identificar por la relación alta SR (HLMI/MI2) que refleja el comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento incrementado de las presentes resinas. Ambos valores de alto PI y bajo g_{reo} contribuyen a un comportamiento mejorado de adelgazamiento por corte. Esta procesabilidad también puede medirse para las resinas de la invención, en parte, por su capacidad para procesarse a presiones de extrusión relativamente comparables a un valor de MI2 comparable, a pesar de su mayor peso molecular. Deseablemente, las composiciones de resina de polietileno exhiben suficiente resistencia a la fusión para permitir el procesamiento a las presiones de extrusión aplicables.

15 La composición de resina de polietileno de la presente invención puede contener aditivos, en particular aditivos adecuados para el moldeo por inyección, estirado y soplado, tales como, a modo de ejemplo, coadyuvantes de procesamiento, agentes de desmoldeo, agentes antideslizantes, antioxidantes primarios y secundarios, estabilizadores de luz, agentes anti-UV, captadores de ácido, retardadores de llama, cargas, nanocompuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificadores, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos/colorantes y mezclas de los mismos. Los pigmentos o colorantes ilustrativos incluyen dióxido de titanio, negro de carbón, óxidos de aluminio y cobalto como el azul de cobalto y óxidos de cromo como el verde de óxido de cromo. Los pigmentos como el azul ultramarino, el azul ftalocianina y el rojo óxido de hierro también son adecuados. Los ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes de desmoldeo como el estearato de calcio, estearato de zinc, SHT, antioxidantes como Irgafos 168™, Irganox 1010™ e Irganox 1076™, agentes antideslizantes como erucamida, estabilizadores de luz como tinuvin 622™ y tinuvin 326™, y agentes de nucleación como Milliken HPN20E™.

20 Se puede encontrar una descripción general de los aditivos que se pueden usar en los artículos moldeados por inyección, estirado y soplado de la presente invención en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ta edición, 2001, Hanser Publishers.

Aplicaciones de película

25 La composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para aplicaciones de película, es decir, para preparar películas. En particular, proporciona un buen equilibrio tanto en propiedades mecánicas como ópticas. En comparación con los grados comerciales, las propiedades mecánicas son igual de buenas, si no mejores, con la ventaja añadida que las películas obtenidas con este polietileno catalizado con metaloceno son particularmente transparentes, es decir, de baja opacidad.

30 Por lo tanto, la presente invención también abarca una película que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

35 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una película que comprende una resina de polietileno catalizada con metaloceno, teniendo dicha resina una distribución de peso molecular multimodal,

en el que dicha resina comprende de un 45 % en peso a un 75 % en peso de una fracción de baja densidad, teniendo dicha fracción una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C;

en el que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³;

40 en el que el M_w/M_n del polietileno es de 2,8 a 6;

en el que el índice de fusión MI2 de la resina de polietileno es de 0,1 a 5 g/10 min medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; y

45 en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura).

50 En particular, las películas de acuerdo con la invención tienen preferentemente una excelente resistencia/fuerza al impacto de dardo y/o una excelente resistencia al desgarro tanto en la dirección de la máquina como opcionalmente en las direcciones transversales y/o excelente resistencia a la perforación lenta, a la vez que también tienen muy buenas propiedades ópticas, específicamente opacidad y/o brillo.

ES 2 764 413 T3

En una realización, dicha película tiene una resistencia al impacto de dardo (g/μm) medida de acuerdo con la ISO 7765-1 que es al menos igual al valor expresado por la siguiente ecuación

$$5 \quad \text{Dardo} \geq 1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right];$$

en el que d es la densidad expresada en g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

Preferentemente, la película tiene una resistencia al impacto de dardo de al menos

$$10 \quad 1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right] \text{ para densidades } d \text{ entre } 0,920 \text{ y } 0,945 \text{ g/cm}^3.$$

Por ejemplo, para la resina que tiene una densidad de 0,930 g/cm³, la película puede tener una resistencia al impacto de dardo de un valor de al menos 4,5 g/μm medido de acuerdo con la ISO 7765-1, por ejemplo, una resistencia al impacto de dardo de al menos 4,75 g/μm, preferentemente al menos 5 g/μm, con mayor preferencia al menos 5,5 g/μm.

En una realización, dicha película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina (N/mm) medida de acuerdo con la ASTM D 1922 que es superior o igual al valor expresado por la siguiente ecuación:

$$20 \quad \text{DesgarroM} \geq 1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right];$$

en la que d es la densidad en g/cm³, medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, y en el que el argumento de atan se expresa en radianes.

Preferentemente, la película tiene una resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina de al menos

$$25 \quad 1,3 * \left[(115/\pi) * \left(\arctan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]; \text{ para densidades entre } 0,920 \text{ y } 0,945 \text{ g/cm}^3.$$

Por ejemplo, para una resina que tiene una densidad de 0,930 g/cm³, la película puede tener una resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección de la máquina de al menos 38 N/mm, preferentemente de al menos 40 N/mm, medida de acuerdo con la ASTM D 1922.

En una realización, la película tiene una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con la ASTM D5748, con mayor preferencia una resistencia a la perforación lenta de al menos 70 J/mm, con la máxima preferencia al menos 75 J/mm.

En una realización, la película tiene un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con la ASTM D-2457 en un ángulo de 45°, con mayor preferencia un brillo de al menos 45 %, preferentemente al menos 50 %.

En una realización, la película tiene una opacidad de menos del 20 % medida de acuerdo con la ISO 14782, con mayor preferencia una opacidad de menos del 19 %, preferentemente menos del 17 %, con mayor preferencia menos del 16 %.

Los ejemplos de artículos y productos que pueden prepararse deseablemente usando las composiciones de resina de polietileno pueden incluir películas sopladas y películas fundidas. Las películas sopladas pueden incluir, por ejemplo, películas usadas como geoliners, es decir, revestimientos enterrados usados para evitar la contaminación del suelo circundante y el agua subterránea por materiales encontrados en, y lixiviación de, por ejemplo, sitios de recolección de basura y vertederos químicos. Otras aplicaciones de película soplada incluyen bolsas y/o revestimientos de ropa, bolsas de pan, bolsas de productos y similares. Las composiciones de resina de polietileno pueden usarse en una amplia variedad de grosores y como una o más capas de una construcción de película multicapa. En otras realizaciones, pueden usarse como recubrimientos o pueden, como películas, recubrirse o someterse a fluoración u otros tratamientos para aumentar su potencial de barrera para estos y otros usos. Las películas también son adecuadas para su uso en o como artículos diseñados para empaque, en particular empaque de alimentos, construcción, aislamiento, y como películas de laminación, etc.

Se puede usar cualquier equipo de línea de soplado de película conocido para preparar películas sopladas que comprendan la composición de resina de la presente invención, por ejemplo COEX FLEX® de Macchi®. Los parámetros del procedimiento que se pueden usar son bien conocidos por el experto en la técnica, dependiendo de la aplicación deseada de la película. Por ejemplo: El diámetro del troquel puede variar de 50 a 2000 mm. Por ejemplo, los de 50 mm se usarían para aplicaciones de películas más pequeñas, por ejemplo, bolsas para fines médicos, y por otro lado, los de 2000 mm se usarían para aplicaciones más grandes, como películas con aplicaciones agrícolas. La relación de expansión (BUR) puede ser de 1 a 5. La separación del troquel puede ser de 0,8 a 2,6 mm. El rendimiento puede ser de 10 kg/h a 2000 kg/h. El tornillo de extrusión puede tener un diámetro de 30 mm a 150 mm. Preferentemente, el tornillo es un tornillo de barrera.

La composición de resina también se puede usar para preparar películas fundidas. Dolci, SML, etc. proporcionan los equipos típicos de película fundida. Una vez más, la persona experta sabría cómo ejecutar la línea de película fundida para obtener los mejores resultados posibles.

Preferentemente, la película tiene un grosor de 10 µm a 500 µm, con mayor preferencia de 10 a 100 µm, con la máxima preferencia de 10 a 75 µm.

La composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención se puede usar para preparar películas, que son monocapa o multicapa. Preferentemente, la película es monocapa. La película monocapa se puede preparar a partir de la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención en combinación con otras resinas, tales como LDPE, es decir, la película comprende la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención.

Con mayor preferencia, la película monocapa se prepara esencialmente a partir de la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención, es decir, la película consiste esencialmente en la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención.

En una película multicapa, la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención se puede usar en una o varias capas, sola o en combinación con otras resinas.

La resistencia al impacto de dardo, la resistencia al desgarro de Elmendorf y la resistencia a la perforación lenta son propiedades mecánicas que pueden ser importantes para las películas de polietileno dependiendo de su aplicación.

La composición de resina de polietileno usada para preparar películas también puede exhibir una resistencia al impacto de dardo similar o incluso mejorada en comparación con los polietilenos de la técnica anterior de densidad comparable. Por ejemplo, la resistencia al impacto de dardo F50 de la película preparada con la composición de resina de acuerdo con la invención puede ser de al menos 180 g (que es el peso del martillo requerido para romper la película para el 50 % de las muestras - F50), preferentemente de al menos 190 g, con mayor preferencia de al menos 200 g, aún con mayor preferencia de al menos 210 g, con la máxima preferencia de al menos 216 g, medido en una película de 40 µm de grosor. Por lo tanto, la resistencia al impacto de dardo (expresada en gramos por µm de grosor de película, g/µm) de la película preparada con la composición de resina de acuerdo con

la invención puede ser de al menos $1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$ preferentemente de al menos $1,45 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$, con mayor preferencia de al menos $1,5 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right]$.

La resistencia al impacto de dardo F50 se mide de acuerdo con la ISO 7765-1, procedimiento A (diámetro del martillo de 38,1 mm, altura de caída 66 cm) a 23 °C con 50 % de humedad. La resistencia al impacto de dardo F50 se mide en una película soplada de 40 µm de grosor preparada mediante el uso de un equipo de línea de película soplada teniendo una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación longitud a diámetro del tornillo de 30, un diámetro de matriz de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de la línea de congelación de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

La resistencia al desgarro de Elmendorf se midió en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD). En la dirección de la máquina, la resistencia al desgarro de la película preparada con la composición de resina

de acuerdo con la invención puede ser de al menos $1,3 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$

N/mm (es decir, resistencia al desgarro de Elmendorf promedio en N por mm de grosor de película),

preferentemente de al menos $1,35 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$ N/mm, con mayor

preferencia de al menos $1,4 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right]$.

- 5 La resistencia al desgarro de Elmendorf de la película preparada con la composición de resina de acuerdo con la invención en la dirección transversal es preferentemente de al menos 170 N/mm, con mayor preferencia de 180 N/mm, aún con mayor preferencia de al menos de 190 N/mm, y con la máxima preferencia de al menos desde 200 N/mm. La resistencia al desgarro puede ser de hasta 220 N/mm o 210 N/mm en la dirección transversal.

10 Las mediciones de la resistencia al desgarro de Elmendorf se llevaron a cabo de acuerdo con la ASTM D 1922, en una película soplada de 40 µm de grosor preparada usando un equipo de línea de película soplada teniendo una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación de longitud a diámetro de tornillo de 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de la línea de congelación de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

15 La resistencia a la perforación lenta de la película preparada con la composición de resina de acuerdo con la invención puede ser al menos 65 J/mm de grosor de película, preferentemente de al menos 67 J/mm, con mayor preferencia de al menos 70 J/mm, aún con mayor preferencia de al menos 72 J/mm y con la máxima preferencia de al menos 75 J/mm. La resistencia a la perforación lenta puede ser de hasta 110 J/mm, preferentemente de hasta 100 J/mm o 95 J/mm. Estas mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con la ASTM D5748, específicamente, con una fuerza de 200 N, un diámetro de la barra de perforación de 1,91 cm (0,75 pulgadas), una precarga de 0,1 N, una velocidad de perforación de 25,4 cm/min (10 pulgadas/min), realizada a una temperatura ambiente de alrededor de 23 °C, en una película soplada que tiene un grosor de 40 µm preparada usando un equipo de línea de película soplada teniendo una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación de longitud a diámetro del tornillo de 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de la línea de escarcha de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

25 El brillo y la opacidad son propiedades ópticas significativas para las películas de polietileno.

La composición de resina de polietileno se puede usar para producir películas que exhiben menos del 20 % de opacidad, preferentemente menos del 19 %, con mayor preferencia menos del 17 %, aún con mayor preferencia menos del 16 %, con la máxima preferencia menos del 15 %. Esto se puede lograr sin el uso de ningún agente que mejore la claridad, es decir, agentes de nucleación. (En cualquier caso, los agentes de nucleación en el polietileno no mejoran la opacidad en gran medida. Por ejemplo, una nucleación puede mejorar una opacidad del 30 % a no menos del 25 %). Las películas de menor grosor exhiben incluso menos opacidad, lo que equivale a una mayor claridad/transparencia. Sin embargo, incluso las películas que son más gruesas mostraron valores de opacidad mejorados, manteniendo al mismo tiempo otras propiedades mecánicas. La opacidad en % se mide de acuerdo con la ISO 14782, en la presente memoria con un grosor de 40 µm.

El rendimiento del brillo también es muy bueno para las películas producidas con la composición de resina de polietileno de la invención, que mide al menos el 40 % para una película de 40 µm de grosor. El brillo es preferentemente de al menos un 45 %, con la máxima preferencia de al menos un 46 %. El brillo puede ser de hasta un 65 % o de hasta un 64 %. El brillo en la presente memoria se mide de acuerdo con la ASTM D-2457 en un ángulo de 45°. Se puede medir con reflectómetros, por ejemplo, con un reflectómetro de microbrillo Byk-Gardner.

40 Tanto el brillo como la opacidad se miden en una película soplada de 40 µm de grosor preparada usando un equipo de línea de película soplada teniendo una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación longitud a diámetro del tornillo de 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de la línea de congelación de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

Aplicaciones de geomembrana

La presente invención también abarca geomembranas producidas por extrusión de lámina plana o por extrusión de lámina soplada que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

- 50 En particular, la presente invención abarca una geomembrana que comprende una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, que comprende del 45 % en peso al 75 % en peso de una fracción de baja densidad, dicha fracción tiene una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C;

en el que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³;

en el que el M_w/M_n del polietileno es de 2,8 a 6;

en el que el índice de fusión MI2 de la resina de polietileno es de 0,1 a 5 g/10 min medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; y

5 en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura).

Por consiguiente, la presente invención proporciona aplicaciones de geomembrana producidas por extrusión de lámina plana o por extrusión de lámina soplada con una resina de polietileno de acuerdo con el primer aspecto de la invención. En una realización, se prefiere la extrusión de lámina plana.

10 Los procedimientos usados para preparar las geomembranas pueden ser extrusión de lámina plana o extrusión de lámina soplada. En ambos procedimientos, se puede usar un extrusor. Los gránulos se pueden alimentar al extrusor, por ejemplo, mediante un sistema de tornillo, luego se pueden calentar, colocar bajo presión y formar una masa plástica caliente antes de llegar al troquel. Una vez que los componentes están en estado plástico caliente, se pueden formar ya sea en una lámina plana mediante un troquel de cola de paloma o en una lámina cilíndrica que
15 posteriormente se corta y se despliega en una lámina plana.

En el proceso de extrusión de lámina plana, la masa plástica caliente se alimenta a un troquel de cola de paloma y sale a través de una ranura recta horizontal. En dependencia del ancho del troquel, pueden ser necesario uno o más extrusores para alimentar la masa plástica caliente al troquel. Los engrasadores metálicos de alta calidad colocados
20 delante de la ranura se usan para controlar el grosor y la calidad de la superficie de las láminas. Estos rodillos son capaces de soportar variaciones de presión y temperatura sin deformación y están conectados a líquidos refrigerantes. Los rodillos están diseñados para controlar el grosor de la lámina a una variación inferior al 3 % en todo el ancho. Se puede usar un tercer rodillo para enfriar aún más la lámina y mejorar su acabado superficial. El acabado superficial de la lámina es directamente proporcional a la calidad de la superficie de los rodillos. El material
25 terminado uniformemente enfriado se alimenta sobre rodillos de soporte para ser envuelto en un tubo central y enrollado.

En el proceso de extrusión por soplado, la masa plástica caliente se alimenta a un troquel espiral que gira lentamente para producir una lámina cilíndrica. Se sopla aire refrigerado en el centro del cilindro creando una presión suficiente para evitar su colapso. El cilindro de láminas se alimenta verticalmente: luego se cierra
30 aplanándolo sobre una serie de rodillos. Después de plegar el cilindro, la lámina se corta y se abre para formar una superficie plana y luego se enrolla. La ranura anular a través de la cual se forma la lámina del cilindro se ajusta para controlar el grosor de la lámina. El control automático de grosor está disponible en plantas modernas. El enfriamiento se realiza mediante el aire frío soplado en el centro del cilindro y luego durante el proceso de enrollado.

La coextrusión permite la combinación de diferentes materiales en una sola lámina multicapa.

35 La geomembrana puede contener adicionalmente aditivos habituales bien conocidos por los expertos en la técnica, como por ejemplo negro de carbón. Estos aditivos pueden estar presentes en cantidades generalmente entre 0,01 y 10 % en peso basado en el peso del polietileno. Por ejemplo, la geomembrana puede comprender del 1 al 4 % en peso de negro de carbón, por ejemplo, del 2 al 3 % en peso.

Aplicaciones de hilo de hierba

40 La presente invención también se refiere a hilo hecho con la resina de polietileno de acuerdo con la invención, en particular a la película cortada y monofilamentos adecuados para la inserción en hierba artificial o también conocido como césped artificial.

La presente invención también abarca una hierba artificial con mechones de película de hendidura o monofilamentos que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

45 En particular, la presente invención abarca un hilo y preferentemente una hierba artificial que comprende una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, que comprende del 45 % en peso al 75 % en peso de una fracción de baja densidad, dicha fracción tiene una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C;

en el que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³;

en el que el M_w/M_n del polietileno es de 2,8 a 6;

50 en el que el índice de fusión MI2 de la resina de polietileno es de 0,1 a 5 g/10 min medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg; y

en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, según se analizó mediante análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura).

- 5 El polietileno para la película cortada y los monofilamentos para la hierba artificial pueden contener adicionalmente aditivos habituales bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como antioxidantes, estabilizadores, auxiliares tecnológicos, cargas, retardadores de llama, pigmentos coloreados o similares. Estos aditivos pueden estar presentes en cantidades generalmente entre 0,01 y 15 % en peso basado en el peso del polietileno.

El hilo (película cortada y monofilamentos) es adecuado para su uso en céspedes o hierbas artificiales, incluidas las superficies deportivas sintéticas.

- 10 La película cortada o el monofilamento o similar de acuerdo con todos los aspectos de la presente invención puede estar típicamente en forma estirada.

La película cortada o el monofilamento o similar puede tener una relación de estiramiento en el intervalo 1: 3 a 1:8, preferentemente 1:3 a 1:6, con mayor preferencia 1:3 a 1:4.

Ejemplos

- 15 Lo siguiente ilustra el concepto de la invención, pero de ninguna manera limita el alcance de la invención.

20 Las siguientes polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de bucle doble que comprende 2 reactores Rx1 y Rx2 para obtener las composiciones de resina de polietileno G a M de acuerdo con la invención. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 95 °C a una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 66 minutos en Rx1 y a una temperatura de 83 °C a una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 35 minutos en Rx2 mediante el uso de un sistema de catalizador de metaloceno de dicloruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio con triisobutilaluminio (TIBAL) como agente activador.

25 Las siguientes polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de bucle doble que comprende 2 reactores Rx1 y Rx2 para obtener las composiciones de resina de polietileno 8G, 8H, de acuerdo con la invención. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 83 °C a una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 64 minutos en Rx1 y a una temperatura de 83 °C a una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 34 minutos en Rx2 mediante el uso de un sistema de catalizador de metaloceno de dicloruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio con triisobutilaluminio (TIBAL) como agente activador.

30 Las siguientes polimerizaciones se llevaron a cabo en un reactor de bucle doble que comprende 2 reactores Rx1 y Rx2 para obtener las composiciones de resina de polietileno 127, 128, 129, de acuerdo con la invención. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a una temperatura de 90 °C bajo una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 1,7 horas en Rx1 y a una temperatura de 83 °C bajo una presión de aproximadamente 40 bares con un tiempo de residencia de aproximadamente 0,64 horas en Rx2 usando un sistema de catalizador de metaloceno de dicloruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio con triisobutilaluminio (TIBAL) como agente activador.

35 La información sobre las propiedades físicas de las composiciones de resina se puede encontrar en la Tabla 1a y la Tabla 3. La información sobre las condiciones de polimerización en Rx1 y Rx2 se puede encontrar en las Tablas 1b y 1c, respectivamente.

40 El peso molecular (M_n (peso molecular promedio en número), M_w (peso molecular promedio en peso) y M_z (peso molecular promedio z)) y las distribuciones de peso molecular d y d' se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y en particular por cromatografía de permeación en gel (GPC). Brevemente, se usó un GPCV 2000 de Waters: Se disolvieron 10 mg de muestra de polietileno a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno durante 1 hora. Volumen de inyección: aproximadamente 400 μ l, preparación automática de la muestra y temperatura de inyección: 160 °C. Temperatura de la columna: 145 °C. Temperatura del detector: 160 °C. Se usaron dos columnas Shodex AT-806MS (Showa Denko) y una Styragel HT6E (Waters) con una velocidad de flujo de 1 ml/min. Detector: Detector de infrarrojos (2800-3000 cm^{-1}). Calibración: patrones estrechos de poliestireno (PS) (disponible comercialmente). El cálculo del peso molecular M_i de cada fracción i de polietileno eluido se basa en la relación Mark-Houwink ($\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 - \log_{10}(M_{PD}) - 0,28264$) (valor de corte en el extremo de bajo peso molecular en $M_{PE} = 1000$).

45 Los promedios de peso molecular usados para establecer relaciones de peso molecular/propiedad son el promedio numérico (M_n), peso promedio (M_w) y z promedio (M_z) peso molecular. Estos promedios se definen mediante las siguientes expresiones y se determinan a partir de la M_i calculada:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i^2}{\sum_i h_i M_i}$$

5

10 Aquí N_i y W_i son el número y el peso, respectivamente, de moléculas que tienen peso molecular M_i . La tercera representación en cada caso (extremo derecho) define cómo se obtienen estos promedios a partir de los cromatogramas de la SEC. h_i es la altura (desde la línea de base) de la curva SEC en la i -ésima fracción de elución y M_i es el peso molecular de las especies que se eluyen en este incremento.

15 El índice de fusión MI2 y el índice de fusión de alta carga HLMI se miden por el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D, respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg y 21,6 kg y a una temperatura de 190 °C.

20 El índice de polidispersión (PI) se determinó a una temperatura de 190 °C al usar un reómetro de placas paralelas modelo ARES-G2 comercializado por TA instruments (EE. UU.), operando a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a aproximadamente 300 rad/seg. Del módulo de cruce se puede derivar el PI por medio de la ecuación: $PI = 10^6/G_c$ en el que G_c es el módulo de cruce que se define como el valor (expresado en Pa) en el que $G' = G''$ en el que G es el módulo de almacenamiento y G'' es el módulo de pérdida.

25 El CDBI (índice de amplitud de distribución de la composición) es una medida de la amplitud de la distribución de la composición del copolímero, con respecto al nivel de comonomero incorporado en el polímero, este último que reduce la cristalinidad de los dominios hechos de tales cadenas de polímero por medio de la ramificación de cadena lateral corta en comparación con el homopolímero cristalino. Esto se describe, por ejemplo, en el documento WO 93/03093. El CDBI se define como el por ciento en peso o fracción de masa de las moléculas de copolímero que tienen un contenido de comonomero de ± 25 % del contenido medio total de comonomero molar, es decir, la proporción de moléculas de comonomero cuyo contenido de comonomero está dentro del 50 % del contenido promedio de comonomero.

30 El CDBI se determinó a partir de la distribución acumulativa de SCB obtenida por análisis (condiciones de enfriamiento lento o temple) TREF (fracción de elución con aumento de temperatura). El análisis TREF se realizó con el instrumento TREF por Polymer ChAR (Valencia, España). Las condiciones del TREF fueron las siguientes.

35 ATREF de temple (TREF analítico): se obtuvo una disolución de 1 mg/ml de resina de polietileno en 1-2-4 triclorobenceno (TCB) por disolución a 160 °C durante una hora. La disolución se inyectó en la columna ATREF a aproximadamente 30 °C con una velocidad de flujo de 0,5 ml/min. La columna con el polietileno precipitado se eluyó luego a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta 130 °C. La velocidad de flujo fue de 0,5 ml/min durante la etapa de elución.

40 ATREF clásico: se preparó una disolución de 0,05 % (0,5 mg/ml) de polietileno como se describe para el TREF de temple a 160 °C y se inyectó en la columna ATREF y se dejó enfriar lentamente (a 6 °C/h) a partir de 100 a 30 °C. La velocidad de flujo durante el calentamiento de 30 °C a 120 °C fue de 0,4 ml/min y la velocidad de calentamiento fue de 1 °C/min.

45 PTREF (TREF preparativo): La muestra (aproximadamente 6 g) se disolvió en xileno a 130 °C a una concentración de 1 g/100 ml. La disolución caliente (estabilizada con 1000 ppm de Irganox 1010) se cargó en la parte interna de la columna de vidrio del aparato PTREF a una temperatura de 130 °C. La columna de PTREF se enfrió luego a una velocidad de 2,4 °C/h hasta 30 °C (42 h). Después de la precipitación del polietileno en el relleno de la columna, la fracción de baja densidad se recuperó calentando a una temperatura guiada por el ATREF clásico en TCB: la temperatura de separación fue aproximadamente igual a la temperatura de ATREF correspondiente a un nivel de SCB que dará una densidad de aproximadamente 0,92 g/cm³ (SCB 10/1000 C) menos 10 °C (ya que el PTREF se realiza en xileno y no en TCB). Esto corresponde para este aparato PTREF a 77 °C. Después de 30 minutos a la temperatura seleccionada, la primera fracción se obtuvo conectando la columna a un tanque de recuperación a través del cual se bombeó el disolvente a 10 ml/min. La fracción de mayor densidad se obtuvo eluyendo a 100 °C en condiciones similares a las de la primera fracción. Ambas fracciones eluidas se precipitaron en metanol, se filtraron en filtros de PTFE y se secaron.

50

Dimensiones de la columna (ATREF): 150x3,9 mm (Lx D), 1,8 ml de volumen interno, detector DRI (índice de refracción diferencial), Resolución geométrica de la columna: velocidad de calentamiento (°C/min)·Volumen de carga (ml)/velocidad de flujo (ml/min): 3,6 °C/columna. El volumen de carga fue de aproximadamente 0,8 veces el volumen de la columna (80% de material de empaque). Para el ATREF de temple, la resolución geométrica de la columna fue de 5,76 °C/columna.

La calibración para la SCB (temperatura de elución-SCB) se estableció para cada condición usando varias resinas de mPE monomodal (Índice de amplitud de distribución de composición, CDBI, > 94%) por ATREF clásico) de densidad 0,923-0,955 g/cm³ sintetizado con el mismo comonomero y sistema catalítico que la resina de polietileno de acuerdo con la presente invención.

10 La Figura 1 muestra las curvas de Distribución de Composición Química (CCD) obtenidas para la resina 129 con dos condiciones de enfriamiento ATREF (de temple, 6 °C/h). Para la comparación, en el ejemplo comparativo se probó una resina de polietileno catalizada con metaloceno monomodal obtenida con el mismo sistema catalítico. El carácter bimodal de la resina 129 era evidente como un hombro en el TREF de temple y como dos picos bien separados para el TREF con enfriamiento lento (TREF clásico).

15 La Figura 2 muestra los perfiles ATREF de temple para la resina 129 y la resina 8H, y comparativamente para dos mPE monomodales (densidad 0,923 g/cm³ y 0,934 g/cm³) y bimodal PE GX4081 de Basell. Los perfiles ATREF fueron bimodales para la resina 129 y la resina 8H. La resina bimodal PE GX4081 exhibe una curva CCD sesgada hacia un SCB alto sin signos claros de bimodalidad en condiciones ATREF de temple. Para las dos resinas mPE monomodales, se observó un pico monomodal amplio y se calculó la fracción de peso SCB calculada a partir del ATREF de temple de resinas mPE monomodales (9,2/1000 C y 4,4/1000 C para 0,923 y 0,934 g/cm³, respectivamente) de acuerdo con los valores de RMN.

Después de convertir el eje de temperatura en el eje SCB (Figura 3), la cantidad de cristalitas de HDPE (vista como SCB = 0) observada fue muy alta para GX4081 y no se observó ningún pico para las resinas restantes. Esto significa que la cantidad cocristalizada fue baja y muy amplia. La resina 129 exhibió una composición bimodal clara (hombro) y la extensión de los cristales eluidos fue más estrecha que para GX4081. La resina 8H exhibió una distribución clara de composición bimodal. Sin estar limitado por la teoría, se cree que, para tener buenas propiedades mecánicas, los picos correspondientes a LLDPE y HDPE deben estar bien separados (esto dará un CDBI bajo) y para obtener buenas propiedades ópticas, deben formarse cocristales dentro de un intervalo estrecho de temperatura de cristalización (correspondiente a la temperatura de elución o SCB aparente).

30 En la Figura 4, se muestra la distribución acumulativa (las mismas resinas que en la Figura 3) necesaria para calcular el CDBI como se enseña en el documentoWO93/03093 (páginas 18-19 y Figura 17). Los valores de CDBI calculados a partir de la distribución acumulativa se muestran en la Tabla A.

Tabla A

Resina	CDBI (%) TREF de temple
129	42
GX4081	20
densidad monomodal de mPE 0,934 g/cm ³	75
8H	66
densidad monomodal de mPE 0,923 g/cm ³	93

35 De la Figura 1, está claro que la fracción de baja densidad de la resina 129 es estrecha (CDBI > 90%). De hecho, a partir de la fracción de baja densidad recuperada (52 %), se realizó un ATREF de temple y de su curva de distribución acumulativa, se obtuvo un CDBI del 89,6 %. El ATREF en modo clásico en esa fracción de baja densidad dio un CDBI del 98 % (Figura 5, Tabla 2).

El ξ_{req} se determina de acuerdo con la divulgación en el documentoWO 2008/113680:

$$\xi_{req}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$$

40

en la que M_w (SEC) es el peso molecular promedio en peso obtenido de la cromatografía de exclusión por tamaño expresada en kDa, como se describe anteriormente,

y en la que M_w (η_0 , MWD, SCB) se determina de acuerdo con lo siguiente:

$$M_w(\eta_0, MWD, SCB) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026 (\ln \eta_0) + 0,955 (\ln p) - 0,007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + (0,02355 (\ln M_z)^2))$$

- 5 El valor de M_w (η_0 , MWD, SCB) se determinó mediante el Análisis Dinámico Reológico (RDA) y es igual a M_w (SEC) para PE lineal (PE sin LCB). La viscosidad de corte cero es proporcional a M_w (SEC) a una potencia cercana a 3,4th (en nuestro caso a alrededor de la potencia 3,6). Las correcciones debidas a la distribución del peso molecular y la ramificación de cadena corta (SCB) se usan para describir la viscosidad de corte cero en función de M_w (SEC). Por lo tanto, es por eso que, además de la viscosidad de corte cero, M_n y M_z , así como también p (densidad, d) aparecen en la expresión que relaciona M_w (η_0 , MWD, SCB) determinado por reología a viscosidad de corte cero. Para PE lineal, g_{rhea} es igual a 1,0 +/- 0,05. Si, en un determinado valor de M_w (SEC), la viscosidad de corte cero aumenta por encima de la de un PE lineal, luego g_{reo} estará por debajo de 1.

La densidad p se mide en g/cm³ y medido de acuerdo con la ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

- 15 Viscosidad de corte cero η_0 en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de extender el intervalo de frecuencia a valores inferiores a 10⁻⁴s⁻¹ o inferior, y tomando el supuesto habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y velocidad de corte. La viscosidad de corte cero η_0 se estima al ajustar la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η - W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en equipos ARES-G2 (fabricados por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal. La frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, típicamente de 0,1 a 250 rad/s, y la tensión de corte es típicamente del 10 %. En la práctica, el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de estrés de manera que después de 1200 s la tensión total es inferior al 20 %. El aparato usado es un AR-G2 fabricado por TA instruments.

- 25 Las composiciones de resina de polietileno se transformaron en películas sopladas de 40 μ m de grosor mediante el uso de un equipo de línea de película soplada de Macchi® teniendo una configuración de cuello con un diámetro de tornillo de extrusión de 45 mm, una relación longitud a diámetro del tornillo de 30, un diámetro de troquel de 120 mm, una relación de expansión (BUR) de 2,5, un espacio de troquel de 1,4 mm, una altura de la línea de escarcha de 320 mm y aire de enfriamiento a una temperatura de 20 °C.

- 30 Las propiedades mecánicas y ópticas se pueden encontrar en las Tablas 3 y 4 en comparación con las resinas comerciales de la técnica anterior: Lupolen GX 4081 (de Basell), Borstar FB 2310 (de Borealis), 1018CA (de Exxon), polietileno monomodal catalizado por Cr HF513 (Total Petrochemicals), Marlex D350 (Chevron Phillips) y un mPE monomodal (Total Petrochemicals) también preparado con un sistema de catalizador de metaloceno que contiene dicloruro de etileno-bis (tetrahidroindenil) circonio y las resinas 780B y 780D (Total Petrochemicals) que son polietileno bimodal de densidad media preparado con dicloruro de etilenobis (tetrahidroindenil) circonio en un reactor de doble circuito.

- 35 Los resultados muestran que las composiciones de resina de polietileno de acuerdo con la invención tienen un mejor equilibrio de propiedades ópticas y mecánicas.

- 40 Lupolen GX 4081 (de Basell) y Borstar FB 2310 (de Borealis), por ejemplo, tienen buenas propiedades mecánicas, pero muy poco brillo y alta opacidad, mientras que el mPE monomodal tiene muy alto brillo y poca opacidad, pero propiedades mecánicas que no son tan adecuadas para ciertas aplicaciones de películas. Además, para Lupolen GX 4081, el procesamiento es peor (mayor presión de extrusión, menor estabilidad).

- 45 Sin embargo, las resinas de la invención conservan muy buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgarro, resistencia a la perforación lenta y resistencia al impacto de dardo, a la vez que tienen muy buenas propiedades ópticas. Esto fue posible (sin estar limitado por la teoría) al aumentar la proporción de la fracción de baja densidad y alto peso molecular en la composición de resina preparada mediante el uso de sistemas catalizadores basados en bisindenilo o bistetrahidroindenilo metaloceno. Se debe señalar, particular y sorprendentemente, la perforación lenta para la composición de resina de polietileno de acuerdo con la invención fue mayor que para el equivalente monomodal que usa el mismo catalizador, aunque en realidad se esperaba lo contrario.

- 50 También se ha observado que las composiciones de resina de polietileno de acuerdo con la invención también son fácilmente procesables debido a su alta resistencia a la fusión. También se observó menos estrechamiento durante el soplado de las películas.

Geomembranas

5 La resistencia al agrietamiento por tensión se evaluó después de la prueba de fluencia con muesca completa (FNCT) medida de acuerdo con la ISO 16770. La prueba usa un espécimen en forma de varilla que tiene la siguiente dimensión 90x6x6 mm con una profundidad de muesca de 1 mm para determinar la resistencia del material a las fracturas frágiles causadas por el esfuerzo de tracción a bajo nivel a largo plazo. La prueba que sigue el procedimiento de la prueba estándar ISO 16770 requiere que las muestras se coloquen en una disolución de surfactante, seleccionada aquí como una disolución de Maranyl al 2 %, a una temperatura de 50 °C, durante un período prolongado de tiempo, y que esté sujeta a un esfuerzo de tracción igual a 9 MPa. Los resultados para el tiempo de fallo promedio se presentan en la Tabla 5.

10 Los resultados se compararon con dos resinas comparativas (a) un polietileno catalizado con metaloceno monomodal (mPE1) que tiene un MI2 de 0,2 g/10min y una densidad de 0,933 g/cm³, y (b) un polietileno catalizado con metaloceno monomodal (mPE2) que tiene un MI2 de 1,0 g/10min y una densidad de 0,934 g/cm³. El mPE1 se usa típicamente en aplicaciones de geomembrana con propiedades aceptables.

15 La resistencia al agrietamiento por tensión para mPE1 y mPE2 se evaluó siguiendo la carga de tensión constante con muesca de punto único (SPNCTL). La prueba usó un espécimen con forma de campana con muescas para determinar la resistencia del material a las fracturas frágiles causadas por el esfuerzo de tracción a largo plazo y de bajo nivel. La prueba que sigue al procedimiento de prueba estándar ASTM D 5397 requiere que las muestras se coloquen en una disolución tensoactiva, seleccionada aquí como una disolución Ipegal al 10 %, a una temperatura de 50 °C, durante un período prolongado de tiempo, y que estén sujetas a un esfuerzo de tracción igual al 15 % del límite de fluencia del material. En el campo de las aplicaciones de geomembrana, el fallo puede no ocurrir antes de
20 al menos 400 horas de exposición. La mPE1 falló la prueba con un SPNCTL por debajo de las 400 horas, mientras que la mPE2 mostró un SPNCTL por encima de las 400 horas.

En vista de estos resultados de FNCT para mPE1 y mPE2, por extrapolación, las resinas presentes deben tener un buen comportamiento SPNCTL, mostrando de esta manera su idoneidad para la aplicación de geomembrana.

Hilo de hierba.

25 Las resinas I y M se probaron en una línea Oerlikon Barmag Compact (Oerlikon Barmag, Alemania), y se compararon con una resina de metaloceno monomodal A. Las características de la resina comparativa A se muestran en la Tabla 6.

Los hilos se prepararon y se probaron mediante el uso de las siguientes condiciones:

- Medio: 6 % en peso de un color BASF/UV MB (Sicolen 90-010365) + 1 % en peso de Viba PPA (733E);
- 30 - Título: 2,000 monofilamentos dtex
- 4*12 hebras que emergen del troquel 1.
- La extrusión se realizó a la T °: 190/220 ° y a 230 °C en la sección del troquel.
- T ° del baño de enfriamiento por agua: 35 °C.
- 3 hornos de estiramiento en el aire
- 35 - La fractura por fusión se evaluó al tacto, cuando el hilo estaba completamente liso al tacto se le atribuyó una puntuación de NO. Cuando el hilo estaba completamente arrugado, la puntuación fue de sí. Puntuación de rugosidad intermedia SÍ/NO.

40 Los resultados se muestran en la Tabla 7. En comparación con la resina A, se encontró que las presentes resinas mejoran la velocidad máxima sin fractura por fusión y a presiones razonables. En comparación con la resina A, se descubrió que las presentes resinas permiten una disminución de la presión en el troquel en aproximadamente un 20 % y un retraso en la aparición de fracturas por fusión en los hilos.

Las presentes resinas pueden ejecutarse a mayor velocidad ya que se midió un aumento de velocidad de + 50 % en comparación con la resina A (100 m/min frente a 67 m/min).

45

Tabla 1a

Composición de la resina de la invención.	Fracción Rx1				Fracción b de Rx2				Gránulos						
	MI-2 g/3,05 m (g/10')	Densidad (g/cm ³)	M _n (kDa)	M _w (kDa)	Peso (%)	calculado MI-2 g/3,05 m (g/10')	densidad calculada (g/cm ³)	M _n (kDa)	M _w (kDa)	M _w Rx1/M _w Rx2	MI-2 g/3,05 m (g/10')	Densidad (g/cm ³)	M _n kDa	M _w kDa	C6 (% en peso)
G	26,0	0,955	16,6	40,71	42	0,08	0,918	43,37	112,76	2,77	0,9	0,934	24,5	82,5	4,7
I	52,0	0,958	13,95	34,17	42	0,03	0,917	46,16	119,60	3,51	0,7	0,933	22,6	83,7	4,3
J	108,0	0,960	11,75	28,79	42	0,04	0,916	46,41	120,66	4,19	1,1	0,934	20,5	81,8	4,4
K	98,0	0,962	11,99	29,38	42	0,02	0,915	49,51	128,73	4,38	0,8	0,933	21,7	87,2	4,4
L	91,0	0,964	12,09	29,62	38	0,03	0,917	48,73	126,69	4,28	0,6	0,934	22,6	90	3,9
M	150,5	0,963	10,54	25,82	42	0,02	0,912	49,50	128,70	4,98	0,8	0,933	19,2	85,7	4,3
8G	17,4	0,930	18,06	44,24	44	0,02	0,916	59,92	155,79	3,52	0,28	0,9221	29,6	109,5	5,9
8H	23,8	0,929	16,81	41,18	43	0,01	0,915	62,58	162,71	3,91	0,31	0,9212	28,4	109,6	6,6
127	26,00	0,955	16,47	40,35	42	0,05	0,912	44,73	116,30	2,88	0,69	0,9298	23,9	84,4	4,4
129	26,00	0,955	16,47	40,35	42	0,03	0,913	51,16	133,03	3,30	0,47	0,9304	24,7	94,1	4,2
128	26,00	0,955	16,47	40,35	42	0,05	0,914	44,07	114,58	2,84	0,68	0,9313	23,4	83,4	4,4

MI2 y densidad calculadas basado en: $\text{LogMifinal} = \text{peso\% 1ro} \times \text{LogMI1ro} + \text{peso\% 2do} \times \text{LogMI2do}$
 El MI2 de la resina final también se puede estimar en función de $M2 = \exp(10,586 + 0,7333 \cdot \text{Ln}(D) - 0,582 \cdot (\text{En}(Mw))^2)$

Tabla 1b

Composición de la resina de la invención.	Condiciones de la reacción de Rx1									
	Tibal	Alimentación de etileno	Alimentación de hexeno	Alimentación de hidrógeno	isobutano	Gas residual 1 de etileno (C2)	Gas residual de hexeno (C6)	Gas residual de hidrógeno (H2)	C6/C2 OG	H2/C2 OG
	ppm	kg/h	kg/h	Litro normal/h	kg/h	% en peso	% en peso	% en vol.		
G	313	22,0	0,28	25,5	60	5,87	0,54	0,01	0,09	0,001
I	302	22,5	0,28	31,2	60	5,93	0,54	0,01	0,09	0,001
J	313	22,5	0,40	37,0	60	5,74	0,63	0,01	0,11	0,001
K	295	22,5	0,25	38,0	60	6,08	0,50	0,01	0,08	0,001
L	302	22,5	0,17	39,0	60	6,12	0,38	0,01	0,06	0,001
M	302	22,5	0,29	45,0	60	6,23	0,50	0,01	0,08	0,001
8G	313	21,0	3,20	19,0	50	3,58	1,25	0,00	0,35	0,000
8H	313	21,0	4,00	20,0	50	3,75	3,43	0,00	0,91	0,001
127	46	3.100	34	4.500	2.100	2,90	0,33	0,00	0,11	0,000
129	42	3.100	31	4.550	2.100	3,05	0,29	0,00	0,10	0,000
128	46	3.100	28	4.500	2.100	2,90	0,27	0,00	0,09	0,000

Tabla 1c

Composición de la resina de la invención.	Condiciones de la reacción de Rx2									
	Tibal	Alimentación de etileno	Alimentación de hexeno	Alimentación de hidrógeno	isobutano	Gas residual de etileno	Gas residual de hexeno	Gas residual de hidrógeno	C6/C2	
	ppm	kg/h	kg/h	Litro normal/h	kg/h	% en peso	% en peso	% en vol.		
G	208	27	6,55	7	45	4,79	6,33	0	1,32	
I	194	27	6,55	6	45	4,78	7,17	0	1,50	
J	204	27	6,70	5	45	4,26	6,77	0	1,59	
K	194	27	7,20	5	45	4,33	7,40	0	1,71	
L	208	32	7,20	6	45	5,00	6,50	0	1,30	
M	208	27	7,00	4	45	4,30	5,53	0	1,29	
8G	208	29	3,70	2	45	3,48	3,30	0	0,95	
8H	194	29	3,70	2	45	3,72	3,95	0	1,06	
127	21	4.299	559	1.195	3.430	5,12	4.879	0	0,95	
129	20	4.293	562	845	3.545	4,99	4,77	0	0,95	
128	21	4.299	571	1.200	3.430	5,12	4.747	0	0,93	

Tabla 2 - Determinación del CDBI

		8H	129
CDBI del gránulo	%	66	42
CDBI de la fracción Rx2	%	NM	98

Los gránulos del CDBI determinados por el ATREF de temple
CDBI de la fracción Rx2 determinada por el ATREF clásico (velocidad de enfriamiento de 6 °C/hora) de la fracción Rx2 obtenida por el PTREF

Tabla 3 - Composición de la resina y propiedades de la película

	Lupolen GX 4081	Borstar FB 2310	mPE monomodal	1018CA	HF513	Mar-flex D350	G	I	J	K	L	M
Gránulo GPC	Mn (Da)	15.272	34.517	38.242	16.006	35.881	24.486	22.596	20.512	21.701	22.643	19.218
	Mw (Da)	91.749	191.866	99.435	204.136	96.809	82.514	83.747	81.776	87.174	89.959	85.748
	Mz (Da)	258.282	1.457.161	143.137	185.355	205.3178	185.140	202.496	199.228	213.035	208.750	225.314
	D (M _w /M _n)	6	15,2	2,3	2,60	2,7	3,4	3,7	4	4	4	4,5
	D'(M _w /M _w)	2,8	7,6	1,8	1,86	1,9	2,2	2,4	2,4	2,4	2,3	2,6
DENSIDAD	g/cm ³	0,935	0,933	0,934	0,918	0,933	0,934	0,933	0,934	0,933	0,934	0,933
MI2	g/10min	1,4	0,3	1,0	1,0	0,9	0,9	0,7	1,1	0,8	0,6	0,8
g_{reo}		1,0	1,0	0,61	1,0	0,69	1	0,63	0,67	0,66	0,60	0,68
PI	10 ⁶ /Gc (Pa ⁻¹)	9,5	27,8	5,11	5,24	28,1	8,71	9,22	10,56	10,32	9,22	12,04
DARDO												
F50 du dardo	g	247	200	101	> 900	112	207	199	211	224	233	247
Dardo/Grosor	g/μm	5,9	5,4	2,5	NM	2,7	3,1	5,1	5,4	5,7	6,0	5,5
MD ELMENDORF												
Grosor promedio	mm	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
MD Elmendorf Promedio	N	2,53	1,16	0,68	6,13	0,54	1,62	1,57	1,70	1,81	1,68	1,95
MD Elmendorf Promedio/grosor	N/mm	60	31	17	149	13	43	40	43	46	43	43
ELMENDORF TD												
Grosor promedio	mm	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
TD Elmendorf Promedio	N	5,03	8,98	3,97	6,64	20,03	7,90	7,52	7,77	8,04	7,66	9,31
TD Elmendorf Promedio/grosor	N/mm	120	241	99	162	484	208	193	199	206	196	207
BRILLO a 45°												
Brillo promedio	%	27,6	4,5	61,1	58,7	6,9	72,7	48,8	44,4	46	46	40,1
OPACIDAD												
Opacidad promedio	%	29,8	79,4	10,1	10,9	69,4	8,7	12,7	15,3	16,7	14,6	18,5
PERFORACIÓN LENTA												
Promedio de fuerza máxima/grosor	N/mm	1.142	1.127	1340	NM	1.163	1.455	1.364,7	1.391,9	1.393,9	1.572,5	1.418,3
Promedio de ruptura de fuerza/grosor	N/mm	1.056	1.119	1307	NM	806	1.405	1.347,3	1.368,3	1.366,7	1.539,1	1.411,9
Energía promedio/grosor	J/mm	49	51	55	NM	50	78	68,39	69,97	70,66	91,39	70,61

Tabla 4: Composición de la resina y propiedades de la película

		780B	780D	8G	8H	127	129	128
Densidad de la fracción de mayor densidad (HDF)	g/cm ³	0,948	0,944	0,930	0,929	0,955	0,955	0,955
Peso HDF	%	43	43	41,5	43,7	42	42	42
M _n HDF	kDa	21,20	17,20	18,06	16,81	16,47	16,47	16,47
M _w HDF	kDa	51,94	42,14	44,24	41,18	40,35	40,35	40,35
MI2 HDF	g/10min	9,1	23,2	17,4	23,8	26	26	26
Densidad de la fracción de menor densidad (LDF)	g/cm ³	0,924	0,927	0,917	0,915	0,912	0,913	0,914
M _n LDF	kDa	48,16	52,82	59,92	62,58	44,73	51,16	44,07
M _w LDF	kDa	125,20	137,33	155,79	162,71	116,30	133,03	114,58
M _w LDF/M _w HDF		2,41	3,36	3,52	3,95	2,88	3,30	2,84
Gránulo GPC	M _n (kDa)	30,8	27,7	29,6	28,4	23,9	24,7	23,4
	M _w (kDa)	93,7	96,4	109,5	109,6	84,4	94,1	83,4
	M _z (kDa)	219	239	272	280	189	224	191
	D (M _w /M _n)		3,5	3,7	3,9	3,5	3,8	3,6
	D'(M _z /M _w)	2,3	2,5	2,5	2,6	2,2	2,4	2,3
DENSIDAD	g/cm ³	0,934	0,934	0,922	0,921	0,930	0,930	0,931
MI2	g/10min	0,4	0,5	0,3	0,3	0,7	0,5	0,7
HLMI	g/10min	19	20	17	17	NM	NM	NM
g_{reo}		0,30	0,33	0,40	0,48	0,62	0,57	0,67
PI	10 ⁶ / Gc (Pa ⁻¹)	7,84	10,87	10,01	9,96	8,1	9,69	8,27
DARDO								
Dardo/grosor	g/μm	3,45	2,90	17,10	21,20	6,30	7,30	5,90
MD Elmendorf Promedio/grosor	N/mm	21,40	12,00	46,80	50,10	63,70	54,40	54,10
TD Elmendorf Promedio/grosor	N/mm	129,00	107,00	147,40	136,60	193,60	200,50	194,00
NM: No medido								

Tabla 5

	mPE1 monomodal: ref OK	mPE2 monomodal ref KO	129
d (g/cm ³)	0,933	0,934	0,932
MI2 (g/10min)	0,2	1,0	0,5
Tiempo de fallo (h)	81	13,4	> 433

Tabla 6

Resina	MI2 calculado de Rx1	MI2 de Rx2	densidad de Rx1	densidad calculada de Rx2	RR	Gránulos de MI2	Gránulos de densidad	GPC D/D'
	<i>g/10 minutos</i>	<i>g/10 minutos</i>	<i>g/cm³</i>	<i>g/cm³</i>	%	<i>g/3,05 m (g/10')</i>	<i>g/cm³</i>	
1203A	0,79	0,81	0,9318	0,9345	51,8	0,76	0,9334	2,6/1,9

Tabla 7

Resina	Referencia de ensayo	Velocidad máxima de línea (m/min)	Presión medida en el troquel (bar)	Fractura por fusión
1203A	V1	67	128	SI
1203A	V2	80	145	SI
1203A	V3	100	166	SI
1203A		120	NM	
1203I	V4	67	106	NO
1203I	V5	80	116	NO
1203I	V6	100	131	SI/NO
1203I	V7	120	145	SI
1203M	V8	67	102	NO
1203M	V9	80	113	NO
1203M	V10	100	129	SI/NO
1203M		120	NM	
NM: No medido				

REIVINDICACIONES

1. Una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal, que comprende del 45 % en peso al 75 % en peso de una fracción de baja densidad, teniendo dicha fracción una densidad inferior o igual a 0,918 g/cm³ medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C;

en el que la densidad de la resina de polietileno es de 0,920 a 0,945 g/cm³;

en el que el Mw/Mn del polietileno es de 2,8 a 6;

en el que el índice de fusión MI₂ de la resina de polietileno va de 0,1 a 5 g/10 min medido según el procedimiento de prueba estándar ISO 1133 Condición D a una temperatura de 190 °C y bajo una carga de 2,16 kg;

en el que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno está por debajo del 70 %, como se analizó mediante el análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura); y, en el que la resina de polietileno tiene un g_{reo} de menos de 0,80,

en el que el g_{reo} se puede determinar de acuerdo con: $g_{reo}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$ en la que M_w (SEC) es el peso molecular promedio en peso obtenido de la cromatografía de exclusión por tamaño expresada en kDa, y en la que M_w (η₀, MWD, SCB) se determina de acuerdo con lo siguiente:

$$M_w(\eta_0, MWD, SCB) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026 (\ln \eta_0) + 0,955 (\ln p) - 0,007561 (\ln M_z) (\ln \eta_0) + (0,02355 (\ln M_z)^2))$$

en la que la densidad p se mide en g/cm³ y medida de acuerdo con la ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, y en la que la viscosidad de corte cero η₀ en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, con el fin de extender el intervalo de frecuencia a valores inferiores a 10⁻⁴ s⁻¹ o menos, y tomando el supuesto habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y velocidad de corte, y en el que la viscosidad de corte cero η₀ se estima al ajustar la curva de flujo de Carreau-Yasuda (η-W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en equipos ARES-G2 en el dominio de viscoelasticidad lineal, y en la que la frecuencia circular (W en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, y la deformación por cizallamiento es típicamente del 10 %, y en el que el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de tensión de manera que después de 1200 s la deformación total es inferior al 20 %.

2. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el M_w de la fracción de polietileno de baja densidad es de 80 a 140 kDa.

3. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de la resina de polietileno es de al menos 30 %, según se analizó mediante el análisis TREF de temple (fraccionamiento de elución con aumento de temperatura).

4. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el CDBI de la fracción de polietileno de baja densidad analizada por TREF mediante el uso de una velocidad de enfriamiento de 6 °C/hora es mayor del 80 %.

5. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina de polietileno comprende una fracción que tiene una densidad más alta que la fracción de baja densidad, en la que la relación M_w de la fracción de baja densidad/M_w de la fracción de mayor densidad es menor que 6 y mayor que 2,5,

6. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la resina de polietileno tiene un índice de polidispersión (PI) de al menos 6,5, en el que dicho índice de polidispersión está determinado a una temperatura de 190 °C mediante el uso de un reómetro de placas paralelas modelo ARES-G2, y operando a una frecuencia de oscilación que aumenta de 0,1 rad/seg a 300 rad/seg, y en el que se puede derivar del módulo de cruce PI por medio de la ecuación: PI = 10⁶/G_c en el que G_c es el módulo de cruce que se define como el valor, expresado en Pa, en el que G' = G'' en el que G es el módulo de almacenamiento y en el que G'' es el módulo de pérdida.

7. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resina de polietileno tiene un g_{reo} de menos de 0,75, en la que g_{reo} se puede determinar de acuerdo con:

$$g_{reo}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$$

en la que M_w (SEC) es el peso molecular promedio en peso obtenido

de la cromatografía de exclusión por tamaño expresada en kDa, y en la que M_w (η_0 , MWD, SCB) se determina de acuerdo con lo siguiente:

$$M_w(\eta_0, MWD, SCB) = \exp(1,7789 + 0,199769 \ln M_n + 0,209026(\ln \eta_0) + 0,955(\ln p) - 0,007561(\ln M_z)(\ln \eta_0) + (0,02355(\ln M_z)^2))$$

5 en la que la densidad p se mide en g/cm^3 y se mide de acuerdo con la ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, y en el que la viscosidad de corte cero η_0 en Pa.s se obtiene de un experimento de barrido de frecuencia combinado con un experimento de fluencia, para extender el intervalo de frecuencia a valores inferiores a 10-4 s⁻¹ o menos, y tomando la suposición habitual de equivalencia de frecuencia angular (rad/s) y velocidad de corte, y en la que la viscosidad de corte cero η_0 se estima ajustando el flujo de Carreau-Yasuda curva (η - $\dot{\gamma}$) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en equipos ARES-G2 en el dominio de viscoelasticidad lineal, y en el que la frecuencia circular ($\dot{\gamma}$ en rad/s) varía de 0,05-0,1 rad/s a 250-500 rad/s, y la deformación por corte es típicamente del 10%, y en el que el experimento de fluencia se lleva a cabo a una temperatura de 190 °C bajo atmósfera de nitrógeno con un nivel de tensión tal que después de 1200 s la deformación total es inferior a 20 %

8. La resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la resina de polietileno tiene un g_{reo} de más de 0,35,

9. Una película que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

10. La película de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha película tiene una resistencia al impacto de dardo ($g/\mu m$) medida de acuerdo con la ISO 7765-1 que es al menos igual al valor expresado por la siguiente ecuación

$$Dardo \geq 1,4 * \left[2,01 + \frac{22,9}{1 + e^{\frac{(d-0,91815)}{0,004119}}} \right];$$

en la que d es la densidad expresada en g/cm^3 medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C.

11. La película de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en la que dicha película tiene una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina (N/mm) de acuerdo con la norma ASTM D 1922 que es superior o igual al valor expresado por la siguiente ecuación:

$$DesgarroM \geq 1,3 * \left[(115/\pi) * \left(a \tan \left(\frac{(d-0,92736)}{(-0,00453322)} \right) + 0,5 * \pi \right) \right];$$

en la que d es la densidad en g/cm^3 , medido siguiendo el procedimiento de prueba estándar ISO 1183 a una temperatura de 23 °C, y en el que el argumento de \tan se expresa en radianes.

12. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que dicha película tiene una resistencia a la perforación lenta de al menos 65 J/mm medida de acuerdo con la ASTM D5748.

13. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que dicha película tiene un brillo de al menos 40 % medido de acuerdo con la ASTM D-2457 en un ángulo de 45°.

14. La película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que dicha película tiene una opacidad de menos del 20% medida de acuerdo con la ISO 14782.

15. Un procedimiento de preparación de una resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha resina de polietileno está preparada en al menos dos reactores conectados en serie en presencia de un sistema catalítico que contiene metaloceno.

16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el sistema catalítico que contiene metaloceno comprende un metaloceno seleccionado de un bisindenil metaloceno enlazado o un indenil metaloceno bis-tetrahidrogenado enlazado o una mezcla de ambos.

17. Las geomembranas producidas por extrusión de lámina plana o por extrusión de lámina soplada que comprende la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

18. La hierba artificial con mechones de película o monofilamentos que comprenden la resina de polietileno catalizada con metaloceno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

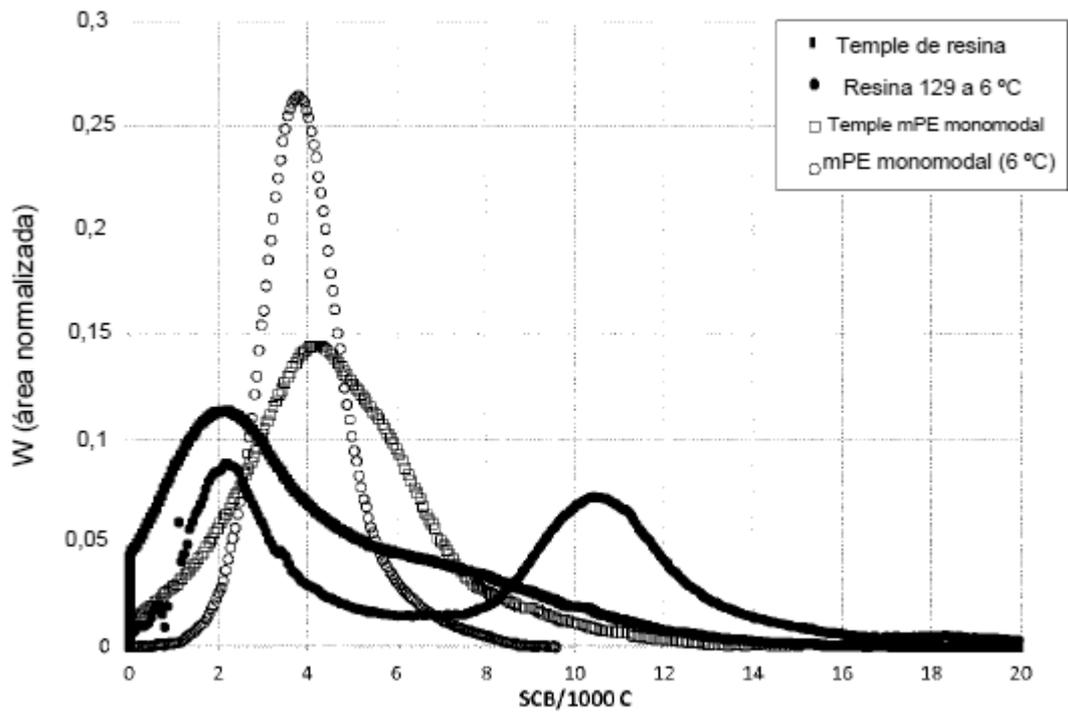


Figura 1

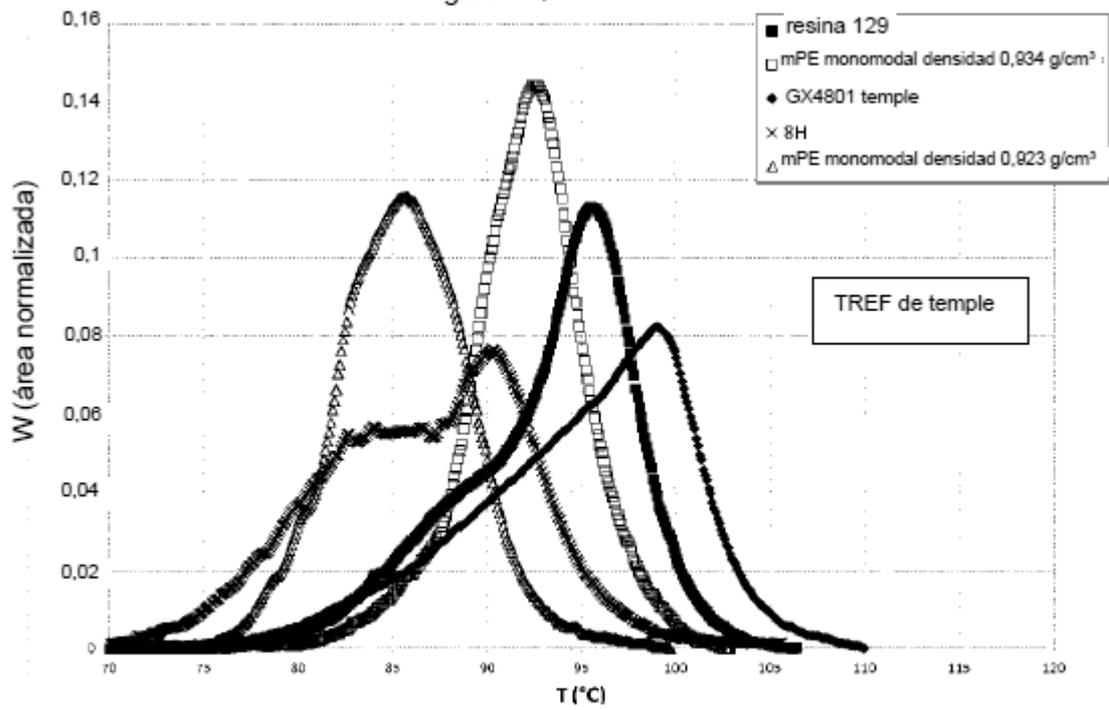


Figura 2

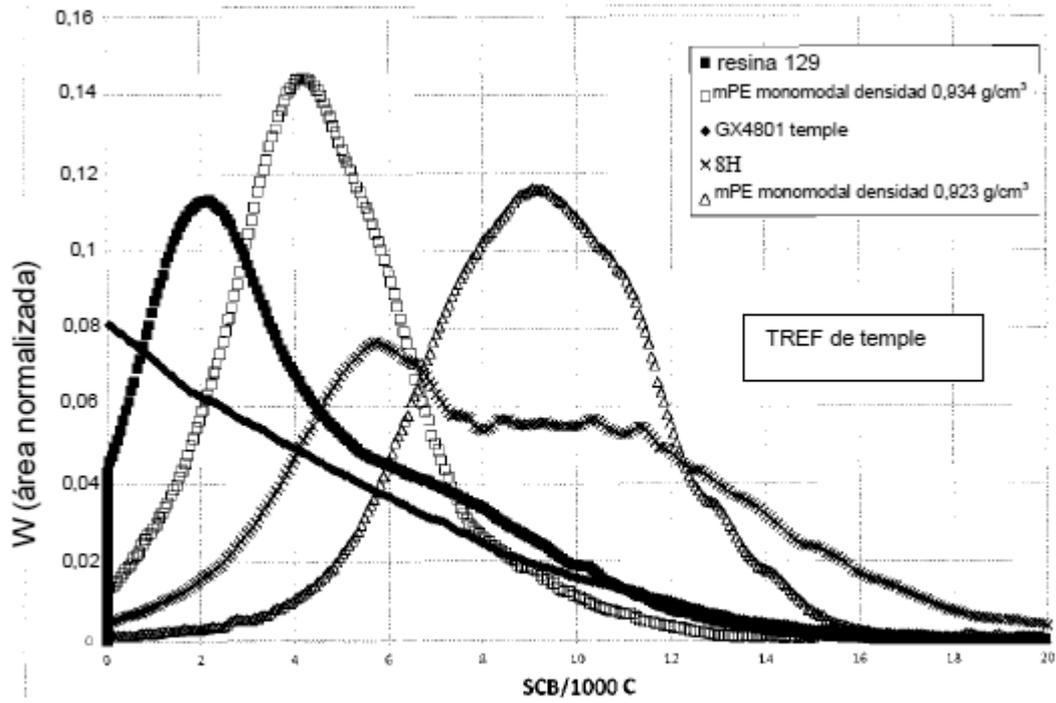


Figura 3

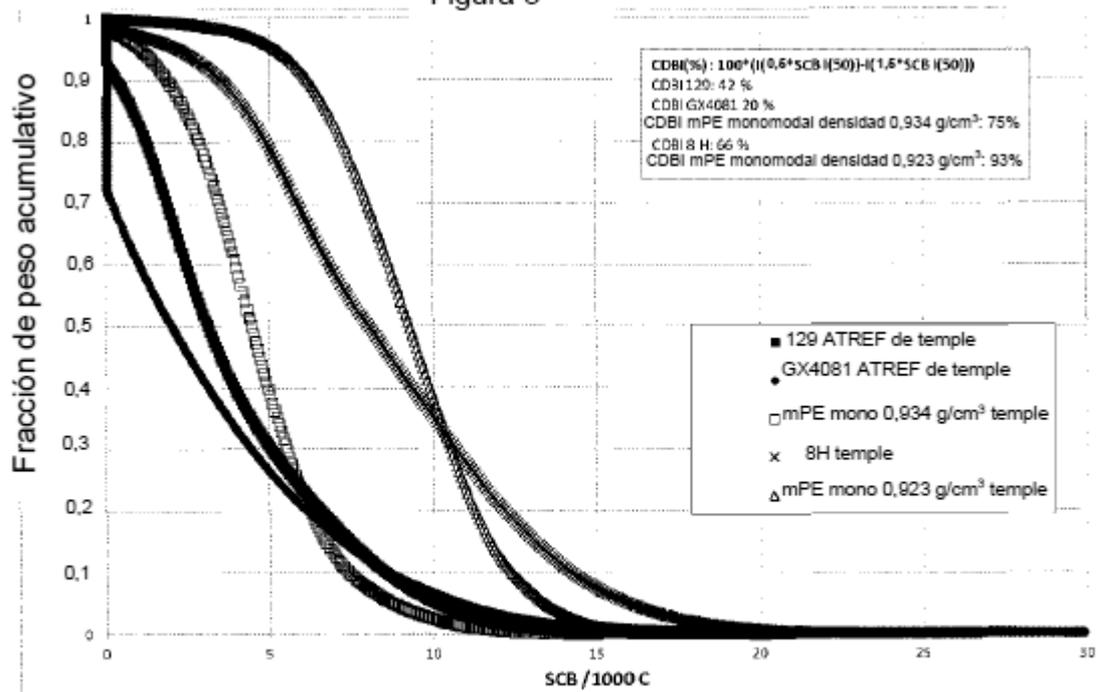


Figura 4

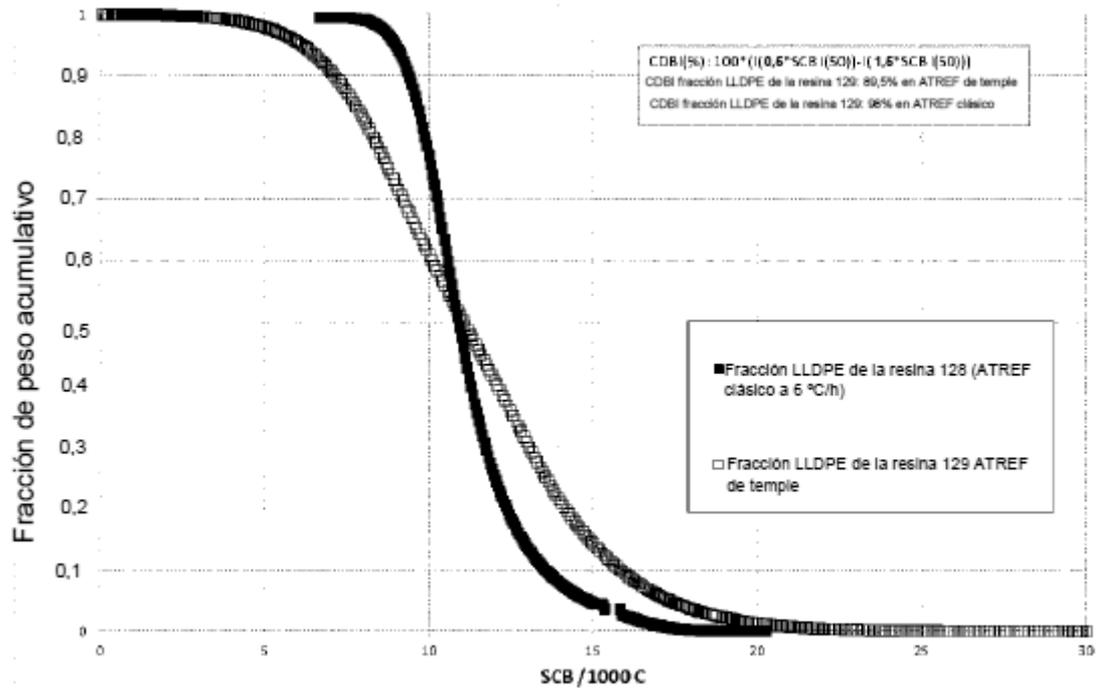


Figura 5