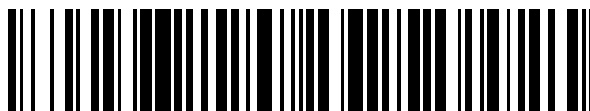


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 424**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2015** **PCT/EP2015/076960**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016** **WO16083208**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2015** **E 15798390 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 3224317**

54 Título: **Composición de polietileno para una capa de película**

30 Prioridad:

26.11.2014 EP 14194867

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

21.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KELA, JARMO;
NIEDERSÜSS, PETER;
ÄÄRILÄ, JARI;
VAHTERI, MARKKU;
PRADES, FLORAN;
JAMIESON, JOHN y
DE WEVER, WILLEM

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 788 424 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno para una capa de película

- 5 La presente invención se refiere a una composición polimérica, al uso de la composición polimérica en aplicaciones de película y a una película que comprende la composición polimérica de la invención.

Los polímeros de polietileno (PE) unimodal, por ejemplo, productos SSC, normalmente se usan para aplicación de película. Los polímeros de PE unimodal tienen, por ejemplo, buenas propiedades ópticas, como la turbidez baja, pero, por ejemplo, el procesamiento por fusión de tales polímeros no resulta satisfactorio desde el punto de vista de la producción y puede causar problemas de calidad del producto final también. Los polímeros de PE multimodal con dos o más componentes de polímero diferentes son mejores de procesar, pero, por ejemplo, la homogeneización por fusión del PE multimodal puede resultar problemática, lo que da como resultado un producto final no homogéneo que se manifiesta, por ejemplo, con un alto contenido de gel del producto final.

15 El documento EP1472298A de Borealis desvela composiciones poliméricas de PE multimodal que tienen dos comonómeros diferentes. Los polímeros de PE multimodal se polimerizan en presencia de un catalizador de metalloceno. Los ejemplos desvelan polímero de PE multimodal que tiene dos componentes poliméricos con, por ejemplo, tipos diferentes de comonómeros. La publicación parece definir cualquier intervalo para el índice de fluidez, MFR_{21}/MFR_2 ($FRR_{21/2}$), del polímero de PE multimodal final, sin embargo, dicho índice de fluidez de los polímeros ilustrados varían dentro del intervalo de 38-55.

25 Existe la necesidad continua de hallar polímeros de PE multimodal con diferentes equilibrios de propiedades para la provisión de soluciones adaptadas que satisfagan las crecientes demandas de los productores de aplicaciones finales, por ejemplo, para la reducción de los costes de producción, al tiempo que se mantengan o incluso mejoren las propiedades de los productos finales. También se necesitan soluciones de polímeros adaptadas que satisfagan los requisitos de la tecnología de equipos en desarrollo continuo en el campo de las aplicaciones finales.

Figuras

30 La figura 1 muestra la relación entre la temperatura de adherencia en caliente y el módulo de elasticidad a la tracción. ■ productos de referencia ♦ ejemplos de la invención

Descripción de la invención

35 La presente invención se refiere a una composición polimérica que comprende

(a) un polímero de etileno multimodal con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, en donde el polímero de etileno multimodal (a) tiene

40 (a) un MFR_2 de 0,5 a 10 g/ 10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg),
b) una MFR_{21}/MFR_2 de 13 a 30 (MFR_{21} a 190 °C a una carga de 21,6 kg) y
c) una MWD de 5 o menos;
45 y en donde el polímero de etileno multimodal (a) comprende al menos

- un componente de polímero de etileno (A) y
- un componente de polímero de etileno (B),

50 y en donde el MFR_2 del componente de polímero de etileno (A) es diferente del MFR_2 del componente de polímero de etileno (B).

El término "multimodal" en el contexto del polímero de etileno (a) significa en el presente documento multimodalidad con respecto al índice de fluidez (MFR) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), es decir, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) tienen valores de MFR diferentes. El polímero de etileno multimodal (a) puede tener una multimodalidad adicional con respecto a una o más propiedades adicionales entre los componentes de polímero de etileno (A) y (B), tal como se describirá más adelante.

60 La composición de polímero de la invención tal como se ha definido con anterioridad, a continuación o en las reivindicaciones también se denomina en el presente documento abreviada como "composición polimérica".

El "(a) un polímero de etileno multimodal con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados entre alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono" o, respectivamente, "el polímero de etileno multimodal (a)" tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones también se denomina en el presente documento abreviado como "polímero de etileno (a)".

El componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B), cuando se mencionan ambos, también se denominan "componente de polímero de etileno (A) y (B)".

5 Inesperadamente, la composición polimérica de la invención proporciona una flexibilidad para adaptar la estructura polimérica para que sea la más adecuada para la aplicación seleccionada.

10 Sorprendentemente, la combinación de propiedades reivindicadas de la composición polimérica de la invención, es decir, que comprende dos comonomeros diferentes y que tiene un MWD estrecho, una relación MFR_{21}/MFR_2 específica combinada con multimodalidad con respecto al MFR, proporciona un excelente equilibrio de propiedades a la composición polimérica, por ejemplo un equilibrio ventajoso entre procesabilidad, indicado, por ejemplo, como presión de extrusión marcadamente reducida en comparación con los polímeros unimodales, combinado con una homogeneidad mejorada, indicada, por ejemplo, como un contenido bajo de geles en comparación con los polímeros de etileno multimodales "más anchos".

15 Preferentemente, además del excelente equilibrio de propiedades anterior logrado con la presente composición polimérica reivindicada, también las propiedades mecánicas, por ejemplo, una mayor rigidez (expresada, por ejemplo, como un mayor módulo de elasticidad a la tracción en la dirección de la máquina (MD)), se mejoran en comparación, por ejemplo, con un polímero de etileno unimodal que tiene la misma densidad final.

20 Además, preferentemente, la composición polimérica de la invención tiene excelentes propiedades de sellado, indicadas, por ejemplo, como una temperatura de adherencia en caliente baja a la máxima fuerza de adherencia en caliente. La composición polimérica también proporciona iniciación del sellado incluso a bajas temperaturas.

25 Además, con el equilibrio de propiedades de la invención, la composición polimérica, aunque multimodal, proporciona buenas propiedades ópticas, como valores de turbidez muy factibles.

El equilibrio de las propiedades obtenido es altamente factible, por ejemplo, para aplicaciones de películas.

30 La invención se refiere además a una capa que comprende al menos una capa que comprende la composición de polímero. La película puede ser una película de monocapa que comprenda la composición de polímero o una película de múltiples capas, en donde dicha al menos una capa comprenda la composición de polímero. Las expresiones "película de monocapa" y "película de múltiples capas" tienen significados bien conocidos en la técnica.

35 En las realizaciones preferidas siguientes, propiedades y subgrupos de la composición polimérica, polímero de etileno (a) y los componentes de polímero de etileno (A) y (B) de los mismos y la película de la invención que incluye los intervalos preferentes de los mismos, son independientemente generalizables de forma que se pueden usar en cualquier orden o combinación para definir de forma adicional las realizaciones preferidas de la composición polimérica y el artículo de la invención.

40 **Composición polimérica, polímero de etileno (a), así como componente de polímero de etileno (A) y componente de polímero de etileno (B)**

45 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, el polímero de etileno (a) se denomina en el presente documento "multimodal", dado que el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) se han producido en condiciones de polimerización diferentes que dan como resultado diferentes caudales de fusión (MFR, por ejemplo, MFR_2). Es decir, la composición de polímero es multimodal al menos con respecto a la diferencia en el MFR de los dos componentes de polímero de etileno (A) y (B). El término "multi" incluye la composición "bimodal", que consiste en dos componentes que tienen la diferencia en dicho MFR.

50 Preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR_2 de 1 a 50 g/10 min, preferentemente de 1 a 40, más preferentemente de 1 a 30, más preferentemente de 2 a 20, más preferentemente de 2 a 15, incluso más preferentemente de 2 a 10, g/10 min. Más preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR_2 mayor que el componente de polímero de etileno (B).

55 Aún más preferentemente, la relación entre el MFR_2 del componente de polímero de etileno (A) y el MFR_2 del polímero de etileno multimodal (a) final es de 2 a 50, preferentemente de 5 a 40, preferentemente de 10 a 30, más preferentemente de 10 a 25, más preferentemente de 15 a 25.

60 Preferentemente, el MFR_2 de la composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno (a), es, preferentemente, de 0,5 a 7, preferentemente de 0,5 a 5, g/10 min. Preferentemente, la composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno (a), tiene una MFR_{21}/MFR_2 de, preferentemente, 15 a 30, más preferentemente de 15 a 25.

65 Si el MFR_2 de los componentes de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (B), no se puede medir, porque este no se puede aislar de la mezcla de al menos los componentes de polímero de etileno (A) o (B), entonces este se puede calcular (MI_2 , a continuación) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, Sociedad de

Procesamiento de Polímeros, Reunión de la Región de Europa/África, Gotemburgo, Suecia, 19-21 de agosto de 1997):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^{-b}} \quad (\text{ec. 3})$$

de acuerdo con lo que dijo Hagström, en dicha ecuación (ec.3), $a=5,2$ y $b=0,7$ para la determinación del MFR_2 . Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (A), que tiene un MFR mayor. El componente de polímero de etileno (A) se puede considerar, por tanto, el componente 1 y el componente de polímero de etileno (B) el componente 2. MI_b es el MFR_2 del polímero de etileno (a) final. El MFR_2 del componente de polímero de etileno (B) (MI_2) puede resolverse con la ecuación 1 cuando el MFR_1 del componente de polímero de etileno (A) (MI_1) y el polímero de etileno (a) final (MI_b) se conocen.

Los al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del polímero de etileno (a) son, preferentemente, 1-buteno y 1-hexeno.

Naturalmente, además de la multimodalidad con respecto al, es decir, la diferencia entre, el MFR de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), polímero de etileno (a) de la composición de polímero de la invención también puede ser multimodal, por ejemplo, con respecto a una o las dos propiedades adicionales:

- multimodalidad con respecto a, es decir, la diferencia entre,
- el tipo de comonómero o el contenido o los contenidos de comonómero presente/s en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) o tanto el tipo como el contenido o los contenidos de comonómeros presentes en los componentes de polímero de etileno (A) y (B); y/o
- la densidad de los componentes de polímero de etileno (A) y (B).

Preferentemente, el polímero de etileno multimodal (a) de la composición polimérica es además multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o al contenido de comonómero (% en moles), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.

Preferentemente, la relación de [la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono comonómero presente en el componente de polímero de etileno (A)] a [la cantidad (% en moles) de al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del polímero de etileno (a) multimodal final] es de 0,2 a 0,6, preferentemente de 0,24 a 0,5, más preferentemente el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad (% en moles) de comonómero menor que la del componente de polímero de etileno (B).

El contenido de comonómero del componente (A) y (B) se puede medir o, en caso de que, y preferentemente, uno de los componentes se produzca en primer lugar y el otro posteriormente en presencia del primero producido en un denominado proceso de múltiples fases, por otro lado, el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo, el componente (A), se puede medir y el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo, el componente (B), se puede calcular de acuerdo con la siguiente Fórmula:

El contenido de comonómero (% en moles) en el componente B = (contenido de comonómero (% en moles) en el producto final - (fracción en peso del componente A * contenido de comonómero (% en moles) en el componente A)) / (fracción en peso del componente B)

Preferentemente, la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono presentes en el componente de polímero de etileno (A) es de 0,03 a 5,0 % en moles, preferentemente de 0,05 a 4,0 % en moles, más preferentemente de 0,1 a 3,0 % en moles, incluso más preferentemente de 0,1 a 2,0 % en moles, más preferentemente de 0,15 a 1,5 % en moles, incluso más preferentemente de 0,15 a 1,0 % en moles.

Más preferentemente, la cantidad total de comonómeros presentes en el polímero de etileno multimodal (a) es de 0,5 a 10 % en moles, preferentemente de 1,0 a 8 % en moles, más preferentemente de 1,0 a 5 % en moles, más preferentemente de 1,5 a 5,0 % en moles.

La multimodalidad específica adicional, es decir, la diferencia entre el tipo de comonómero y el contenido de comonómero entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) contribuye además a propiedades de sellado altamente ventajosas, por ejemplo, a propiedades mejoradas de adherencia en caliente como se ha mencionado anteriormente y, preferentemente, también a la excelente temperatura de inicio de sellado incluso a temperaturas bajas. También las propiedades ópticas, como la turbidez, están a un nivel ventajoso.

Incluso más preferentemente, el polímero de etileno multimodal (a) de la composición polimérica es además multimodal con respecto a la diferencia de densidad entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B). Preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es diferente, preferentemente mayor, que la densidad del componente de polímero de etileno (B). Más preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es de 925 a 950, preferentemente de 930 a 945, kg/m³.

El polímero de etileno multimodal (a) es, preferentemente, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un significado bien conocido. Incluso más preferentemente, la densidad del polímero de etileno multimodal (a), preferentemente de la composición polimérica, es de 910 a 935, preferentemente de 915 a 930, kg/m³.

La multimodalidad con respecto a la densidad contribuye además a las propiedades mecánicas beneficiosas de la composición polimérica.

De manera adicional, el polímero de etileno (a) de la composición de polímero también puede ser multimodal con respecto a, es decir, tienen diferencia entre el peso molecular (promedio en peso) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B). La multimodalidad relativa al peso molecular promedio en peso significa que la forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de dicho polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas de los componentes individuales.

Más preferentemente, el polímero de etileno multimodal (a) es multimodal al menos con respecto a, es decir, tiene una diferencia entre, el MFR₂, el tipo de comonomero y el contenido de comonomero (% en moles), así como con respecto a, es decir, tiene una diferencia entre, la densidad del componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B), tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones, incluyendo cualquiera de los intervalos o realizaciones preferentes de la composición de polímero.

Lo más preferentemente, la composición polimérica de la invención, tal como se ha definido anteriormente, a continuación o en las reivindicaciones, comprende un polímero de etileno multimodal (a) que comprende, preferentemente, que consiste en, un componente de polímero de etileno (A) y un componente de polímero de etileno (B), en donde

- el componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR₂ mayor que el componente de polímero de etileno (B);
- más preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR₂ de 1 a 50 g/ 10 min, preferentemente de 1 a 40 g/10 min, más preferentemente de 1 a 30 g/10 min, más preferentemente de 2 a 20 g/10 min, más preferentemente de 2 a 15 g/10 min, incluso más preferentemente de 2 a 10 g/10 min;
- incluso más preferentemente, la relación entre el MFR₂ del componente de polímero de etileno (A) y el MFR₂ del polímero de etileno multimodal (a) final es de 2 a 50, preferentemente de 5 a 40, preferentemente de 10 a 30, más preferentemente de 10 a 25, más preferentemente de 15 a 25;

y en donde

- el componente de polímero de etileno (A) tiene un comonomero diferente al del polímero de etileno (B);
- más preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad (% en moles) de comonomero inferior al componente de polímero de etileno (B), incluso más preferentemente, la relación de [la cantidad (% en moles) de comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono comonomero presente en el componente de polímero de etileno (A)] a [la cantidad (% en moles) de al menos dos comonomeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del polímero de etileno (a) multimodal final] es de 0,2 a 0,6, preferentemente de 0,25 a 0,5;
- incluso más preferentemente, en donde el comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno;

y en donde

- el componente de polímero de etileno (A) tiene diferente, preferentemente mayor, densidad que la densidad del componente de polímero de etileno (B); más preferentemente, la densidad del polímero de etileno multimodal (a), preferentemente de la composición polimérica, es de 910 a 935 kg/m³, preferentemente de 915 a 930 kg/m³;
- incluso más preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es de 925 a 950 kg/m³, preferentemente de 930 a 945 kg/m³.

La composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno multimodal (a), tiene, preferentemente, un valor de reducción de corte, SHI_{2,7/210}, de 1,5 a 7, preferentemente de 2 a 3,5, cuando se determina de acuerdo con las "Mediciones dinámicas de cizallamiento" tal como se definen a continuación en métodos de determinación.

La composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno multimodal (a), tiene, preferentemente, un módulo de elasticidad a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de 200 a 350 MPa, preferentemente de 210 a 330 MPa, cuando se determina de acuerdo con las normas ISO 527-1 e ISO 527-3 y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor) que consiste en la composición de polímero, como se describe a continuación en "Métodos de determinación".

La composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno multimodal (a), tiene, preferentemente, una siguiente correlación entre el módulo de elasticidad a la tracción en la dirección MD para la película de 40 µm y la temperatura de adherencia en caliente (temperatura más baja para obtener la fuerza de adherencia en caliente máxima):
Temperatura de adherencia en caliente < 0,0794 Módulo de elasticidad a la tracción en MD + 83.

La determinación del módulo de elasticidad a la tracción en MD y la temperatura de adherencia en caliente se definen como se describe a continuación en "Métodos de determinación".

La composición de polímero tiene, preferentemente, una temperatura de adherencia en caliente de menos de 112 °C cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM F 1921 - 98 (2004), el método B y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor) que consiste en la composición de polímero como se ha descrito anteriormente "Métodos de determinación". Preferentemente, la temperatura de adherencia en caliente es de 80 °C o más. Más preferentemente, la temperatura de adherencia en caliente es de 111 a 85 °C.

Además, preferentemente, la composición polimérica tiene una adherencia en caliente (fuerza máxima de adherencia en caliente) de 1,95 N o más, cuando se mide de acuerdo con la norma ASTM F 1921 - 98 (2004), el método B y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor) que consiste en la composición de polímero como se ha descrito anteriormente en "Métodos de determinación". Preferentemente, la adherencia en caliente es de hasta 5,0 N. Más preferentemente, la adherencia en caliente es de 2,1 a 5,0 N.

Preferentemente, el polímero de etileno multimodal (a) comprende el componente de polímero de etileno (A) en una cantidad de 30 a 70 % en peso, preferentemente de 40 a 60 % en peso, más preferentemente de 35 a 50 % en peso, más preferentemente, de 40 a 50 % en peso y el componente de polímero de etileno (B) en una cantidad de 70 a 30 % en peso, preferentemente de 60 a 40 % en peso, más preferentemente de 50 a 65 % en peso, más preferentemente de 50 a 60 % en peso, en función de la cantidad total (100 % en peso) del polímero de etileno (a). Mucho más preferentemente, el polímero de etileno (a) consiste en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) como los únicos componentes de polímero. Por consiguiente, la división entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) es de (30 a 70):(70 a 30), preferentemente de (40 a 60):(60 a 40), más preferentemente de (35 a 50):(65 a 50), más preferentemente de (40 a 50):(50 a 60)% en peso.

La composición polimérica puede contener componentes poliméricos adicionales y, opcionalmente, aditivos y/o cargas. En el presente documento se observa que los aditivos pueden estar presentes en el polímero de etileno (a) y/o mezclarse con el polímero de etileno (a), por ejemplo en una etapa de combinación para producir la composición polimérica. En caso de que la composición polimérica contenga más componentes poliméricos, la cantidad del componente o componentes poliméricos adicionales varía normalmente entre 3 y 20 % en peso en función de la cantidad combinada del polímero de etileno (a) y el otro u otros componentes poliméricos.

Los aditivos y las cargas opcionales y las cantidades usadas de los mismos son convencionales en el campo de las aplicaciones de películas. Los ejemplos de tales aditivos son, entre otros, los antioxidantes, los estabilizantes de procesos, los estabilizantes de UV, los pigmentos, las cargas, los aditivos antiestáticos, los agentes antibloqueantes, agentes de nucleación, secuestrantes de ácido, así como agentes de procesamiento de polímeros (PPA).

En el presente documento, se entiende que cualquiera de los aditivos y/o las cargas se puede añadir, opcionalmente, en la denominada mezcla madre que comprende el/los aditivo/s respectivo/s junto con un polímero de vehículo. En tal caso, el polímero de vehículo no se calcula respecto a los componentes de polímero de la composición de polímero, sino respecto a la cantidad del/de los aditivo/s respectivo/s, en función de la cantidad total de composición de polímero (100 % en peso).

Preferentemente, la composición de polímero comprende al menos 80 % en peso de polímero de etileno (a) en función de la cantidad total (100 % en peso) de la composición de polímero y, opcionalmente, y, preferentemente, aditivos.

En el presente documento se indica que el polímero de etileno (a) puede comprender, opcionalmente, un componente de prepolímero en una cantidad de hasta 20 % en peso que tiene un significado bien conocido en la técnica. En tal caso, el componente de prepolímero se calcula en uno de los componentes de polímero de etileno (A) o (B), preferentemente en una cantidad del componente de polímero de etileno (A), en función de la cantidad total del polímero de etileno (a).

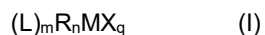
Por consiguiente, el polímero de etileno multimodal (a) se produce, preferentemente, usando un catalizador de la

coordinación. Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polímero de etileno (a) se producen, preferentemente, usando un catalizador de sitio único, que incluye catalizador metalocénico y catalizador no metalocénico, en el que todos los términos tienen un significado bien conocido en la técnica. La expresión "catalizador de sitio único" significa, en el presente documento, el compuesto o complejo de metaloceno catalíticamente activo combinado con un cocatalizador. El compuesto o complejo de metaloceno se denomina en el presente documento también compuesto organometálico (C).

El compuesto organometálico (C) comprende un metal de transición (M) del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC, 2007) o de un actínido o lantánido.

La expresión "un compuesto organometálico (C)", de acuerdo con la presente invención, incluye cualquier compuesto metalocénico o no metalocénico de un metal de transición que lleve al menos un ligando orgánico (coordinación) y presente la actividad catalítica por sí solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición son bien conocidos en la técnica y la presente invención incluye compuestos de metales del Grupo 3 al 10, por ejemplo, del Grupo 3 al 7 o del 3 al 6, tales como del Grupo 4 al 6 de la Tabla Periódica, (IUPAC, 2007), así como lantánidos o actínidos.

En una realización, el compuesto organometálico (C) tiene la siguiente Fórmula (I):



en donde

"M" es un metal de transición (M) un metal de transición (M) del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC, 2007),

cada "X" es, de manera independiente, un ligando monoaniónico, tal como un ligando σ , cada "L" es, de manera independiente, un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición "M", "R" es un grupo puente que une dichos ligandos orgánicos (L),

"m" es 1, 2 o 3, preferentemente 2

"n" es 0, 1 o 2, preferentemente 1,

"q" es 1, 2 o 3, preferentemente 2 y

m+q es igual a la valencia del metal de transición (M).

"M" se selecciona preferentemente del grupo que consiste en circonio (Zr), hafnio (Hf) o titanio (Ti), más preferentemente se selecciona del grupo que consiste en circonio (Zr) y hafnio (Hf). "X" es preferentemente un halógeno, más preferentemente Cl.

Lo más preferentemente, el compuesto organometálico (C) es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, tal como se ha definido anteriormente, que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente de "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados son conocidos en la técnica y se desvelan, entre otros, en los documentos WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103

El catalizador de sitio único más preferido es un catalizador metalocénico que significa el complejo de metaloceno catalíticamente activo, tal como se ha definido anteriormente, junto con un cocatalizador, que también se conoce como activador. Los activadores adecuados son los compuestos de alquilo de metales y, en especial, los compuestos de alquilo de aluminio conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados usados con los catalizadores de metaloceno son los compuestos oxi de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polímero de etileno (a) se producen usando, es decir, en presencia del mismo catalizador metalocénico.

El polímero de etileno multimodal (a) se puede producir en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica. En la zona de polimerización también se introduce etileno, opcionalmente un diluyente inerte y, opcionalmente, hidrógeno y/o comonómero. El componente de polímero de etileno (A) se produce, preferentemente, en una primera zona de polimerización y el componente de polímero de etileno (B) se produce, preferentemente, en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, como alternativa, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere operar las zonas de polimerización en modo en cascada. Las zonas de polimerización pueden operar en condiciones en fase de suspensión, solución o gaseosa o sus combinaciones. Se desvelan procesos adecuados que comprenden fases de polimerización en fase de suspensión y gaseosa en cascada, entre otros, en los documentos

WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

A menudo, se prefiere retirar los reactivos de la fase de polimerización anterior del polímero antes de su introducción en la fase de polimerización posterior. Esto se realiza preferentemente cuando se transfiere el polímero de una fase de polimerización a otra.

El catalizador se puede transferir a la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, resulta posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como una suspensión homogénea, mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y alimentar la pasta resultante a la zona de polimerización o dejar que el catalizador se sedimente e introducir partes de sedimento de catalizador así obtenido en la zona de polimerización.

La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (A), en la primera zona de polimerización se lleva a cabo preferentemente en suspensión. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de los reactivos del fluido a las partículas.

La polimerización normalmente tiene lugar en un diluyente inerte, de manera típica, un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc. o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos y el diluyente preferido es propano.

El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser de 2 a aproximadamente 50 % en moles, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % en moles y, en particular, de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 % en moles.

La temperatura en la polimerización en suspensión es, de manera típica, de 50 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y, en particular, de 70 a 100 °C. La presión es de 100 a 15.000 kPa (de 1 a 150 bares), preferentemente de 1.000 a 10.000 kPa (de 10 a 100 bares).

La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tanque de agitación continua y un reactor de bucle. En especial, se prefiere llevar a cabo la polimerización en un reactor de bucle. En tales reactores, la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado mediante el uso de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

A veces, resulta ventajoso llevar a cabo la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Tal operación se describe en el documento US-A-5391654. En tal operación, la temperatura es, de manera típica, de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C y la presión es de 4.000 Pa a 15.000 kPa (40 a 150 bares), preferentemente de 5.000 a 10.000 kPa (de 50 a 100 bares).

La suspensión se puede retirar del reactor ya sea de manera continua o intermitente. Una manera preferida de retirada intermitente es el uso de patas de sedimentación, donde se permite que la suspensión se concentre antes de la retirada de un lote de la suspensión concentrada del reactor. La retirada continua se combina, de manera ventajosa, con un método de concentración adecuado, por ejemplo, tal como se desvela en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

Se puede alimentar hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero, tal como se conoce en la técnica. Además, se añaden uno o más comonómeros de alfa-olefina al reactor, por ejemplo, para controlar la densidad del producto de polímero. La cantidad real de tales alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del catalizador que se use y el índice de fusión (o peso molecular) y la densidad (o contenido de comonómero) deseados del polímero resultante.

La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (B), en la segunda zona de polimerización, se lleva a cabo preferentemente en fase gaseosa, preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización se lleva a cabo más preferentemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en donde el etileno se polimeriza junto con al menos un comonómero en presencia de un catalizador de polimerización y, preferentemente, en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización que comprende el componente de polímero de etileno (A) en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene, de manera típica, un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo localizado sobre una rejilla de fluidización.

El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, uno o más comonómeros eventuales, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena

eventuales, tales como hidrógeno, y gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente se pueden añadir de manera continua al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por la reacción o retirada del producto.

El gas de fluidización se hace pasar a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser superior a la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que, de lo contrario, no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debería ser inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que, de lo contrario, todo el lecho se arrastraría con el gas de fluidización.

Cuando el gas de fluidización entra en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como los monómeros y agentes de transferencia de cadena, se hacen reaccionar en presencia del catalizador para producir el producto de polímero. Al mismo tiempo, el gas se calienta mediante el calor de reacción.

El gas de fluidización sin reaccionar se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Resulta posible enfriar el gas hasta una temperatura donde una parte del mismo se condense. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción, estas se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se desvelan variaciones del mismo, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También resulta posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclaje, tal como se desvela en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que están al menos parcialmente condensados en el refrigerador.

A continuación, el gas se comprime y se recicla a la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y retirada del producto. En general, se sabe analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

El catalizador se puede introducir en el reactor de diversas maneras, ya sea de manera continua o intermitente. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de la cascada de un reactor, el catalizador normalmente se dispersa dentro de las partículas de polímero de la fase de polimerización anterior. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor de fase gaseosa, tal como se desvela en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258. En especial, si el reactor anterior es un reactor de suspensión, resulta ventajoso alimentar la suspensión directamente al lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa, tal como se desvela en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

El producto polimérico se puede retirar del reactor de fase gaseosa ya sea de manera continua o intermitente. También se pueden usar combinaciones de estos métodos. Se desvela la retirada continua, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. Se desvela la retirada intermitente, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

En el reactor de fase gaseosa también se pueden introducir agente o agentes antiestáticos, tal como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente el mezclado dentro del lecho fluidizado.

De manera típica, el reactor de polimerización de lecho fluidizado se opera a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 65 a 90 °C. La presión es, de manera adecuada, de 1.000 a 4.000 kPa (de 10 a 40 bares), preferentemente de 1.500 a 3.000 kPa (de 15 a 30 bares).

La polimerización del al menos componente de polímero de etileno (A) y componente de polímero de etileno (B) en la primera y segunda zonas de polimerización puede estar precedida por una etapa de prepolimerización. El fin de la polimerización previa es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una temperatura baja y/o una concentración de monómero baja. Mediante la polimerización previa resulta posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de polimerización previa se puede llevar a cabo en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la polimerización previa se lleva a cabo en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle. La polimerización previa se lleva a cabo preferentemente entonces en un diluyente inerte, preferentemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos.

La temperatura en la etapa de polimerización previa es, de manera típica, de 0 a 90 °C, preferentemente de 20 a 80 °C y más preferentemente de 40 a 70 °C.

La presión no es crítica y, de manera típica, es de 100 a 15.000 kPa (de 1 a 150 bares), preferentemente de 1.000 a 10.000 kPa (de 10 a 100 bares). Todos los componentes de catalizador se introducen preferentemente en la etapa de polimerización previa. Preferentemente, el producto de reacción de la etapa de polimerización previa se introduce, a continuación, en la primera zona de polimerización. Asimismo, preferentemente, tal como se ha mencionado anteriormente, se calcula el componente de prepolímero respecto a la cantidad del componente de polímero de etileno (A).

Dentro del conocimiento de un experto se encuentra la adaptación de las condiciones de polimerización en cada etapa, así como las corrientes de alimentación y los tiempos de permanencia, para obtener el polímero de polietileno multimodal (a) reivindicado.

El polímero de etileno multimodal (a) que comprende al menos, y preferentemente únicamente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) obtenidos a partir de la segunda zona de polimerización, que es preferentemente un reactor de fase gaseosa, tal como se ha descrito anteriormente, se somete, a continuación, a un tratamiento posterior al reactor convencional para retirar, entre otros, los componentes sin reaccionar.

Posteriormente, de manera típica, el polímero obtenido se extruye y se peletiza. La extrusión se puede llevar a cabo de la manera generalmente conocida en la técnica, preferentemente en una extrusora de doble husillo. Un ejemplo de las extrusoras de doble husillo adecuadas es una extrusora de doble husillo de corrotación. Aquellas se fabrican, entre otros, en Copernion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es una extrusora de doble tornillo contrarrotativa. Tales extrusoras se fabrican, entre otros, en Kobe Steel y Japan Steel Works. Antes de la extrusión, al menos parte de los aditivos deseados, tal como se ha mencionado anteriormente, se mezclan preferentemente con el polímero. Las extrusoras incluyen, de manera típica, una sección de fusión, donde se fusiona el polímero, y una sección de mezclado, donde se homogeniza la masa fusionada de polímero. La fusión y la homogenización se logran mediante la introducción de energía en el polímero. El nivel adecuado de entrada de energía específica (SEI en inglés) es de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 kWh/tonelada de polímero, preferentemente de 175 a 350 kWh/tonelada.

Película de la invención

La película de la invención comprende al menos una capa que comprende la composición de polímero. La película puede ser una película de monocapa que comprenda la composición de polímero o una película de múltiples capas, en donde dicha al menos una capa comprenda la composición de polímero. Las expresiones "película de monocapa" y "película de múltiples capas" tienen significados bien conocidos en la técnica.

La capa de la película monocapa o multicapa de la invención puede consistir en la composición polimérica como tal o en una mezcla de la composición polimérica junto con polímero o polímeros adicionales. En caso de mezclas, cualquier polímero adicional es diferente del polímero de etileno (a) y es, preferentemente, una poliolefina. Parte de los aditivos mencionados anteriormente, como auxiliares de procesamiento, pueden añadirse, opcionalmente, a la composición de polímero durante el proceso de preparación de la película.

Preferentemente, la al menos una capa de la invención comprende al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, de la composición de polímero de la invención. Más preferentemente, dicha al menos una capa de la película de la invención consiste en la composición de polímero.

Por consiguiente, las películas de la presente invención pueden comprender una capa individual (es decir, una monocapa) o pueden ser de múltiples capas. Las películas de múltiples capas, de manera típica, y preferentemente, comprenden al menos 3 capas.

Las películas se producen preferentemente mediante cualquier procedimiento de extrusión de películas convencional conocido en la técnica, incluyendo la extrusión de películas coladas y películas sopladas. Mucho más preferentemente, la película es una película soplada o colada. Por ejemplo, la película soplada se produce por extrusión a través de un troquel anular y se sopla en una película tubular formando una burbuja que se colapsa entre los rodillos de presión después de la solidificación. Esta película se puede ranurar, cortar o convertir (por ejemplo, con fuelle) como se desee. Se pueden usar técnicas de producción de películas convencionales a este respecto. Si la película soplada o fundida preferente es una película multicapa, las diversas capas generalmente se coextruyen. La persona experta será consciente de las condiciones de extrusión adecuadas.

Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. El espesor de la película no es crítico y depende del uso final. Por tanto, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 µm o menos, normalmente de 6 a 200 µm, preferentemente de 10 a 180 µm, por ejemplo, de 20 a 150 µm o de 20 a 120 µm. Si se desea, el polímero de la invención permite espesores inferiores a 100 µm, por ejemplo, inferiores a 50 µm. También se pueden producir películas de la invención con un espesor incluso inferior a 20 µm manteniendo buenas propiedades mecánicas.

Métodos de determinación

A menos que se afirme lo contrario en la descripción o en la parte experimental, se usaron los siguientes métodos para las determinaciones apropiada de la composición polimérica, polímero polar y/o cualesquiera preparaciones de muestra de las mismas, tal y como se especifica en el texto o en la parte experimental.

Caudal de fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C, en el caso del polietileno. El MFR se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) o 21,6 kg (MFR₂₁).

Densidad

La densidad del polímero se midió de acuerdo con la ASTM; D792, Método B (densidad en equilibrio a 23 °C) en una muestra para ensayo moldeada por compresión preparada de acuerdo con la EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se proporciona en kg/m³.

Pesos moleculares, distribución de peso molecular (Mn, Mw, MWD) en GPC

Se usó un GPC PL 220 (Agilent) equipado con un índice de refracción (RI), se usó un viscosímetro de cuatro puentes capilares conectado (PL-BV 400-HT) y un detector de dispersión de luz dual (detector con dispersión de luz PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y 90°. Se aplicaron 3 columnas Olexis y 1 Olexis Guard de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como fase móvil a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml/minuto. Se inyectaron 200 µl de una solución de muestra por cada análisis. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 8,0 - 12,0 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que en la fase móvil) durante 2,5 horas para PP o 3 horas para PE a 160 °C bajo agitación suave y continua. Se determinó la concentración inyectada de la solución polimérica a 160 °C (C_{160 °C}) de la siguiente forma.

$$C_{160\text{ °C}} = \frac{W_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

con: w₂₅ (peso de polímero) y V₂₅ (Volumen de TCB a 25 °C).

Se determinaron las constantes de detector correspondientes, así como los volúmenes de retardo intermedios de detector, con un patrón de PS estrecho (MWD = 1,01) con una masa molar de 132.900 g/mol y una viscosidad de 0,4789 dl/g. El valor de dn/dc correspondiente para el patrón de PS usado en TCB es de 0,053 cm³/g. Se realizó el cálculo usando el soporte lógico Cirrus Multi-Offline SEC versión 3.2 (Agilent).

Se calculó la masa molar en cada fracción de elución mediante el uso del ángulo de dispersión de luz de 15°. Se realizaron la recogida de datos, el procesamiento y el cálculo usando el soporte lógico Cirrus Multi SEC versión 3.2. Se calculó el peso molecular usando la opción del soporte lógico Cirrus "usar ángulo 15 de LS" en el campo "opciones de cálculo de muestra, subcampo segmentar datos de MW de". El valor de dn/dc usado para la determinación del peso molecular se calculó a partir de la constante del detector RI, la concentración c de la muestra y el área de la respuesta de detector de la muestra analizada.

Este peso molecular en cada fracción se calcula de la manera descrita por C. Jackson y H. G. Barth (C. Jackson y H. G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, página 103) a un ángulo bajo. Para la región de peso molecular bajo y alto en la cual se logró menos señal del detector LS o detector RI respectivamente, se usó un ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el correspondiente peso molecular. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste lineal.

Se determinaron los promedios de peso molecular (Mz, Mw y Mn), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos mediante el índice de polidispersidad, PDI= Mw/Mn (en donde Mn es el peso molecular promedio en número y Mw es el peso molecular promedio en peso), se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) de acuerdo con la ISO 16014-4:2003 y la ASTM D 6474-99 usando las siguientes Fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

en un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , donde A_i y M_i son el área de fracción de pico cromatográfica y el peso molecular de poliolefina (MW) determinados mediante GPC-LS.

Contenido de comonomero:

Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

A fin de cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros, se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR en inglés) cuantitativa.

Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se registraron en estado fundido usando un espectrómetro Bruker Advance III 500 RMN funciona a 500,13 y 125,76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro en ángulo mágico (MAS en inglés) de 7 mm optimizado con ^{13}C a 150 °C usando gas de nitrógeno para todos los neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se empaquetaron en un rotor de MAS de circonia de 7 mm de diámetro externo y se giraron a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa. {klimke06, parkinson07, castignolles09} Se empleó la excitación de pulso individual convencional que utilizaba el NOE con retardos de reciclaje cortos {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05,griffin07}. Se adquirió un total de 1.024 (1 k) transitorios por espectro.

Los espectros de RMN en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se toman como referencia interna con respecto a la señal de metileno (δ^+) a granel a 30,00 ppm.

La cantidad de etileno se cuantificó usando la integral de los sitios de metileno (δ^+) a 30,00 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por monómero:

$$E = I_{\delta^+}/2$$

La presencia de unidades de comonomero aisladas se corrige basándose en el número de unidades de comonomero aisladas presentes:

$$E_{\text{total}} = E + (3*B + 2*H)/2$$

donde B y H se definen para sus respectivos comonomeros. La corrección de la incorporación de comonomeros consecutiva y no consecutiva, cuando está presente, se lleva a cabo de manera similar. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno y se calculó la fracción de comonomero como la fracción de 1-buteno en el polímero con respecto a todos los monómeros en el polímero:

$$f_{\text{Btotal}} = (B_{\text{total}}/(E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera aislada en las secuencias de EEBEE se cuantificó usando la integral de los sitios *B_2 a 38,3 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$B = I_{^*B_2}$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera consecutiva en las secuencias de EEBBEE se cuantificó usando la integral del sitio $\alpha\alpha B_2B_2$ a 39,4 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$BB = 2 * I_{\alpha\alpha B_2B_2}$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera no consecutiva en las secuencias de EEBEBEE se cuantificó usando la integral del sitio $\beta\beta B_2B_2$ a 24,7 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$BEB = 2 * I_{\beta\beta B_2B_2}$$

Debido a la superposición de los sitios *B_2 y $^*\beta B_2B_2$ de 1-buteno aislado (EEBEE) e incorporado de manera no consecutiva (EEBEBEE), respectivamente, la cantidad total de la incorporación de 1-buteno aislado se corrige en función de la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente:

$$B = I_{^*B_2} - 2 * I_{\beta\beta B_2B_2}$$

El contenido total de 1-buteno se calculó en función de la suma de 1-buteno aislado incorporado de forma consecutiva y no consecutiva:

$$B_{\text{total}} = B + BB + BEB$$

5

La fracción molar total de 1-buteno en el polímero entonces se calculó, a continuación, como:

$$f_B = (B_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

- 10 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno y se calculó la fracción de comonomero como fracción de 1-hexeno en el polímero con respecto a todos los monómeros en el polímero:

$$f_{H_{\text{total}}} = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

- 15 La cantidad de 1-hexeno incorporado de manera aislada en las secuencias de EEBEE se cuantificó usando la integral de los sitios αB_4 a 39,9 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$H = I_{\alpha B_4}$$

- 20 La cantidad de 1-hexeno incorporado de manera consecutiva en las secuencias de EEHHEE se cuantificó usando la integral del sitio $\alpha\alpha B_4$ a 40,5 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha B_4}$$

- 25 La cantidad de 1-hexeno incorporado de manera no consecutiva en las secuencias de EEHEEE se cuantificó usando la integral del sitio $\beta\beta B_4$ a 24,7 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$HEH = 2 * I_{\beta\beta B_4}$$

- 30 La fracción molar total de 1-hexeno en el polímero se calculó, a continuación, como:

$$f_H = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

35

$$B [\% \text{ en moles}] = 100 * f_B$$

$$H [\% \text{ en moles}] = 100 * f_H$$

- 40 Se calculó el porcentaje en peso de la incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$B [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_B * 56,11) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05))$$

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_H * 84,16) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05))$$

45

Referencias:

- klmke06
Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382.
- parkinson07
Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007;208:2128.
- pollard04
Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.
- filip05
Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239
- griffin07
Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., Mag. Res. en Chem. 2007 45, S1, S198
- castignolles09
Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373
- busico01
Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443
- busico97
Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251
- zhou07

Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

busico07

Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

resconi00

Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253

Módulo de elasticidad a la tracción en la dirección de la máquina (MD): se determinó de acuerdo con la norma ISO 527-1 (con una muestra Tipo 2, 15 mm de anchura a una velocidad de 1 mm/min) y la norma ISO527-3 (con una muestra Tipo 2, 15 mm de anchura a una velocidad de 200 mm/min) utilizando muestras de película con un espesor de 40 µm. Las muestras de película se produjeron como se describe a continuación en "Parte experimental".

Propiedades de sellado: La temperatura de adherencia en caliente y la fuerza de adherencia en caliente se midieron de acuerdo con la norma ASTM F 1921-98 (2004), método B, utilizando muestras de película con un espesor de 40 µm, que se produjeron como se describe a continuación en "Parte experimental". Se utilizaron las siguientes configuraciones para la adherencia en caliente a la temperatura de adherencia en caliente:

La temperatura de adherencia en caliente (temperatura más baja para obtener la fuerza máxima de adherencia en caliente) y la adherencia en caliente (fuerza máxima de la adherencia en caliente) se midieron de acuerdo con los siguientes ajustes:

Instrumento de nombre Q:	Adherencia en caliente - Probador de sellado	
Modelo:	J&B modelo 4000 MB	
Longitud de la barra de sellado:	50 [mm]	
Anchura de la barra de sellado:	5 [mm]	
Forma de la barra de sellado:	plana	
Revestimiento de las barras de sellado:	NIPTEF ®	
Rugosidad de las barras de sellado:	1 [µm]	
Temperatura de sellado:	variable	[°C]
Tiempo de sellado:	1	[s]
Tiempo de enfriamiento:	0,2	[s]
Presión de sellado:	0,15	[N/mm ²]
Tasa de separación de la abrazadera:	200	[mm/s]
Anchura de la muestra:	25	[mm]

Temperatura de sellado: se utilizaron los ajustes que se detallan a continuación. Las muestras de película de 40 µm de espesor se produjeron como se describe a continuación en "Parte experimental".

Instrumento de nombre Q:	Adherencia en caliente-Probador de sellado 2	
Modelo:	J&B modelo 4000 MB	
Longitud de la barra de sellado:	50 [mm]	
Anchura de la barra de sellado:	5 [mm]	
Forma de la barra de sellado:	plana	
Revestimiento de las barras de sellado:	NIPTEF ®	
Rugosidad de las barras de sellado:	1 [µm]	
Temperatura de sellado:	variable	[°C]
Tiempo de sellado:	1	[s]
Tiempo de enfriamiento:	30	[s]
Presión de sellado:	0,4	[N/mm ²]
Tasa de separación de la abrazadera:	42	[mm/s]
Anchura de la muestra:	25	[mm]

Determinación del contenido de gel:

Recuento de gel:

Una muestra de película fundida de aproximadamente 70 µm de espesor, se extruye y se examina con una cámara CCD (dispositivo acoplado con carga), procesador de imagen y software de evaluación (Instrumento: OCS-FSA100, proveedor OCS GmbH (sistema de control óptico)). Los defectos de la película se miden y clasifican según su tamaño (dimensión más larga).

Preparación de películas fundidas, parámetros de extrusión:

1. Salida 25 ± 4 g/min

2. Perfil de temperatura de la extrusora: 230-230-230-220-210 (temperatura de fusión 223 °C)

3. Espesor de la película de aproximadamente 70 µm

4. Temperatura del rodillo de enfriamiento 55-65 °C

5. No se necesita Airkife

Datos técnicos de la extrusora:

1. Tipo de husillo: 3 zonas, nitrados

2. Diámetro del husillo: 25 mm

3. Longitud del husillo: 25D

4. Zona de alimentación: 10D

5. Zona de compresión: 4D

6. Troquel 100 mm

Los defectos se clasificaron según el tamaño (µm)/m²:

100-299

300-599

600-999

>999

Propiedades reológicas:

Mediciones de cizalla dinámica (mediciones de barrido de frecuencia)

La caracterización de las masas fusionadas de polímero mediante mediciones de cizalla dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Se realizaron las mediciones en un reómetro rotativo controlado por tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión usando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo un esfuerzo dentro del régimen viscoelástico lineal. Se realizaron ensayos de cizalladura oscilatorios a 190 °C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0,0154 y 500 rad/s y ajustando la separación en 1,2 mm.

En un experimento de cizalla dinámica, se somete la sonda a una deformación homogénea con un esfuerzo de cizalla o tensión de cizalla variables sinusoidales (modo controlado por esfuerzo y tensión, respectivamente). En un experimento de esfuerzo controlado, se somete la sonda a un esfuerzo sinusoidal que se puede expresar mediante

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Si el esfuerzo aplicado se encuentra dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante puede venir dada por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

donde σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y esfuerzo, respectivamente; ω es la frecuencia angular; δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre el esfuerzo aplicado y la respuesta de tensión); t es el tiempo.

De manera típica, los resultados de ensayo dinámico se expresan por medio de varias funciones reológicas diferentes, en concreto, el módulo de almacenamiento de cizalla, G' , el módulo de pérdida de cizalla, G'' , el módulo de cizalla complejo, G^* , la viscosidad de cizalla compleja, η^* , la viscosidad de cizalla dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalla compleja, η'' , y la tangente de pérdida, $\tan \eta$, que se puede expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa} \cdot \text{s]} \quad (8)$$

Además de las funciones reológicas anteriormente mencionadas, es posible determinar también los parámetros reológicos tales como el denominado índice de elasticidad $El(x)$. El índice de elasticidad $El(x)$ es el valor del módulo de almacenamiento, G' , determinado para el valor del módulo de pérdida, G'' , de x kPa y se puede describir por medio de la ecuación 9.

$$El(x) = G' \text{ (para } G'' = x \text{ kPa)} \text{ [Pa]} \quad (9)$$

Por ejemplo, el El (5 kPa) se define por el valor del módulo de almacenamiento G' , determinado por un valor de G'' igual a 5 kPa.

Se realiza la determinación de los llamados índices de reducción de la cizalladura, como se describe en la ecuación 10.

$$SHI \left(\frac{x}{y} \right) = \frac{Eta^* \text{ para } (G^* = x \text{ kPa})}{Eta^* \text{ para } (G^* = y \text{ kPa})} \text{ [Pa]} \quad (10)$$

Por ejemplo, el SHI ($\frac{2,7}{210}$) se define por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada por un valor de G'' igual a 2,7 kPa, dividido por el valor de la viscosidad compleja, en Pa.s, determinada por un valor de G^* igual a 210 kPa.

Los valores del módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*) y la viscosidad compleja (η^*) se obtuvieron en función de la frecuencia (ω).

De este modo, por ejemplo, se usa $\eta^*_{300 \text{ rad/s}}$ ($eta^*_{300 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 300 rad/s y se usa $\eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$ ($eta^*_{0,05 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,05 rad/s.

Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación de un punto individual, tal como se define en el soporte lógico Rheoplus. En las situaciones en las que no se logra, de manera experimental, el valor G^* dado, el valor se determina por medio de una extrapolación, usando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos (interpolación o extrapolación), se aplicaron la opción de Rheoplus "Interpolar los valores y a los valores x del parámetro" y el "tipo de interpolación logarítmica".

Referencias:

- [1] Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11º 1992), 1, 360-362
- [2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).
- [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, n.º 3, págs. 701-754, 1998.

Parte experimental

Preparación de los ejemplos

Ejemplo cat.: Preparación del catalizador

130 gramos de un complejo metalocénico de dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio (IV) (n.º CAS 151840-68-5) y 9,67 kg de una solución al 30 % de metilalumoxano (MAO) comercial en tolueno se combinaron y se añadieron 3,18 kg de tolueno purificado seco. La solución compleja obtenida de este modo se añadió a 17 kg de soporte de sílice Sylopol 55 SJ (suministrado por Grace) mediante pulverización uniforme muy lenta durante 2 horas. La temperatura se mantuvo por debajo de 30 °C. La mezcla se dejó reaccionar durante 3 horas después de la

adición del complejo a 30 °C.

Polimerización: Ejemplo de la invención 1: Polímero de etileno multimodal de la invención con comonómeros de 1-buteno y 1-hexeno

Prepolimerización: Se hizo funcionar un reactor de bucle con un volumen de 50 dm³ a una temperatura de 60 °C y una presión de 6.500 kPa (65 bar). En el reactor se introdujeron 2,5 kg/h de etileno, 30 kg/h de diluyente de propano y 50 g/h de 1-buteno. También se introdujeron 16 g/h de catalizador del ejemplo de cat. La velocidad de producción del polímero fue de aproximadamente 2 kg/h.

Polimerización:

La suspensión del reactor se retiró de forma intermitente y se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ y que se hizo funcionar a una temperatura de 85 °C y a una presión de 6.400 kPa (64 bares). En el reactor se añadieron además 25 kg/h de propano y etileno junto con comonómero de 1-buteno e hidrógeno para que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fuera del 4 % en moles, la relación molar entre hidrógeno y etileno fue de 0,3 mol/kmol y la relación entre 1-buteno y etileno fue de 110 mol/kmol. La velocidad de producción de copolímero de etileno que tiene un índice de fusión MFR₂ de 6 g/10 min y la densidad de 938 kg/m³ fue de 50 kg/h.

La suspensión se retiró del reactor de bucle de forma intermitente utilizando patas de sedimentación y se dirigió a un recipiente instantáneo operado a una temperatura de 50 °C y a una presión de 300 kPa (3 bares). Desde allí, el polímero se dirigió a un reactor de fase gaseosa (GPR) operado a una presión de 2.000 kPa (20 bares) y una temperatura de 75 °C. Se añadieron etileno adicional, comonómero 1-hexeno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno para que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fuera del 37 % en moles, la relación entre hidrógeno y etileno fue de 0,4 mol/kmol y la relación entre 1-hexeno y etileno fue de 38 mol/kmol. La velocidad de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de 70 kg/h y, por lo tanto, la velocidad de extracción total de polímero del reactor de fase gaseosa fue de 122 kg/h. El polímero tenía un índice de fusión MFR₂ de 1,5 g/10 min y una densidad de 918 kg/m³. La división de la producción (% de bucle/% de componentes de GPR) fue de 42/58. La cantidad del producto de prepolimerización se calculó con respecto a la cantidad del producto del bucle.

El polímero se mezcló con 2.400 ppm de Irganox B561. A continuación se combinó y se extruyó en atmósfera de nitrógeno a gránulos usando una extrusora CIMP90 de modo que el SEI era de 230 kWh/kg y la temperatura de fusión de 250 °C. (composición polimérica del ejemplo 1). Los polímeros de la invención del ejemplo 2 y el ejemplo 3 y las composiciones poliméricas finales de los mismos, así como el ejemplo comparativo de la composición polimérica final de los mismos se produjeron como el ejemplo de la invención 1, pero usando las condiciones de polimerización que se dan en la tabla 1.

Ejemplos de composiciones de mezclas de la invención Mezcla 1 de la invención y Mezcla 2 de la invención:

Mezcla 1 de la invención: 90 % en peso de la composición polimérica final del ejemplo de invención 1 y 10 % en peso de polietileno lineal de baja densidad comercial producido en un proceso de alta presión, comercializado con la marca FT5230 (suministrador Borealis, MFR₂: 0,75 g/10min; Densidad: 923 kg/m³, Módulo de elasticidad a la tracción MD de 230 MPa). Los % en peso se basan en la cantidad combinada de los dos componentes poliméricos.

Mezcla 2 de la invención: 80 % en peso de la composición polimérica final del ejemplo de invención 1 y 20 % en peso de polietileno lineal de baja densidad comercial producido en un proceso de alta presión, comercializado con la marca LDPE LD150BW (suministrador ExxonMobil, MFR₂: 0,75 g/10min; Densidad: 923 kg/m³, Módulo de elasticidad a la tracción MD de 240 MPa). Los % en peso se basan en la cantidad combinada de los dos componentes poliméricos.

Preparación de muestra de película para el módulo de elasticidad a la tracción, Temperatura de adherencia en caliente, adherencia en caliente y medidas de la iniciación de sellado

Las películas de prueba que consisten en las composiciones poliméricas de la invención (composición polimérica final), composiciones de mezcla de la invención y composiciones poliméricas comparativas o de referencia respectivas de 40 µm de espesor, se prepararon usando una línea de película soplada de coextrusión de 5 capas (Hosokawa Alpine)

El equipo tenía 5 extrusoras, 4 extrusoras del equipo con diámetros de husillo de 65 mm y 1 extrusora de 90 mm (la extrusora central es la más grande). La anchura del troquel fue: 400 mm, espacio de troquel 1,8 mm, espesor de la película 40 µm.

- relación de expansión (BUR): 2.
- perfil de temperatura, °C: 30-190-190-190-190-195-195-195
- mismo perfil de temperatura del extrusor para los 5 extrusores, con un rendimiento de 60 kg/h por extrusora
- temperatura del troquel 205 °C, mismo perfil de temperatura de troquel para las 5 extrusoras

- FLH: 2 veces el diámetro del troquel

En el caso de la producción de las muestras de película de las composiciones de mezcla de la invención, los dos componentes poliméricos se mezclaron en seco antes de alimentar a la extrusora.

5

Tabla 1: Condiciones de polimerización y propiedades del polímero

Condiciones de polimerización y propiedades del polímero	Unidad	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de la invención	Ejemplo comparativo
Prepolimerización			Igual que en el ej. 1	Igual que en el ej. 1	Igual que en el ej. 1
Bucle H2/C2	mol/kmol	0,3	0,3	0,3	1
Bucle C4/C2	mol/kmol	110	105	110	130
MFR ₂ de bucle	g/10min	6	7	6	80
Densidad de bucle	kg/m ³	938	940	938	935
Contenido de C4 en el bucle	% en moles	0,75	0,70	0,75	0,85
GPR H2/C2	mol/kmol	0,4	0,3	0,3	0,2
GPR C6/C2	mol/kmol	38	33	23	42
MFR ₂ de GPR (calculado)	g/10 min	0,64		0,64	0,18
Condiciones de polimerización y propiedades del polímero	Unidad	Ejemplo 1 de la invención	Ejemplo 2 de la invención	Ejemplo 3 de la invención	Ejemplo comparativo
Prepolimerización			Igual que en el ej. 1	Igual que en el ej. 1	Igual que en el ej. 1
División de producción (Bucle/GPR)	% en peso/% en peso	42/58	45/55	42/58	50/50
MFR ₂ final	g/10min	1,5	1,2	0,9	1,0
Densidad final	kg/m ³	918	922	926	918
Propiedades de la composición de polímero final					
MFR ₂	g/10min	1,5	1,2	0,9	1,0
Densidad	kg/m ³	918	922	926	918
relación MFR ₂₁ /MFR ₂		21	20	19	50
Contenido de comonomero del producto final	% en moles	2,9	2,5	2	3
Relación MFR ₂ (primero/final)		4,6	5,8	4,6	80,0
Relación del contenido de comonomero (primero/final)	% mol/% mol	0,26	0,28	0,38	0,28
MWD (Mw/Mn)		3,7	3,6	3,6	5,8
Recuento de gel/m ² (600-999 µm)	pcs/m ²	1	1	2	>100
Recuento de gel/m ² (> 999 µm)	pcs/m ²	0	0	0	>10
MFR _{21,6}	g/10min	31,5	24	17,1	50
SHI _{2,7/210}		3,0	3,1	3,5	5,3
Módulo de elasticidad	MPa	227	267	302	218

Tabla 2: Temperatura de adherencia en caliente y fuerza de adherencia en caliente

Producto	MFR (190/2,16) (en g/10 min)	Densidad (en kg/m ³)	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	Temperaturas de adherencia en caliente (en °C)	Fuerza de adherencia en caliente (en N)
Ejemplo 1 de la invención	1,5	918	227	95	3,14
Ejemplo 2 de la invención	1,2	922	267	103	2,69
Ejemplo 3 de la invención	0,9	926	302	110	2,29
Mezcla de la invención Ej. 1*				95	4,04
Mezcla de la invención Ej. 2*				100	3,96
Ejemplo comparativo	1,0	918	218	103	2,37
Ref. 1	1,0	918	192	101	2,28
Ref. 2	1,2	920	224	104	2,57
Ref. 3	1,0	916	197	99	2,89
Ref. 4	1,0	920	229	104	1,71
Ref. 5	1,0	918	195	103	2,42
Producto	MFR (190/2,16) (en g/10 min)	Densidad (en kg/m ³)	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	Temperaturas de adherencia en caliente (en °C)	Fuerza de adherencia en caliente (en N)
Ref. 6	1,3	927	332	112	1,93

*El MFR, la densidad y el módulo de elasticidad a la tracción de cada componente polimérico se dan anteriormente.

Tabla 3: Consumo de energía

		Ref. 2	Ref. 1	Ej. inv. 1	Ref. 5	Ref. 4	Ref. 3	Ref. 6	Ej. inv. 2
Línea de extrusión de potencia Total	kW	118	134,7	115,5	131,3	132,2	126,4	119,2	149
Entrada de energía específica (extrusoras 1-5)	kWh/kg	0,294	0,308	0,275	0,293	0,293	0,279	0,268	0,273

5 Calidades de LLDPE de película unimodal disponibles comercialmente como referencias

La ref. 1 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-hexeno producido con un catalizador metalocénico

10 La ref. 2 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-hexeno producido con un catalizador metalocénico

La ref. 3 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-octeno producido con un catalizador metalocénico

La ref. 4 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-octeno producido con un catalizador de Ziegler-Natta

15 La ref. 5 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-hexeno producido con un catalizador metalocénico

La ref. 6 es un copolímero unimodal de etileno lineal de baja densidad con comonomero de 1-hexeno producido con un catalizador metalocénico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende

5 (a) un polímero de etileno multimodal con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono,

- que tiene

10 (a) un MFR_2 de 0,5 a 10 g/ 10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg),
b) una MFR_{21}/MFR_2 de 13 a 30 (MFR_{21} a 190 °C a una carga de 21,6 kg) y
c) una MWD de 5 o menos;

- que comprende al menos

15 - un componente de polímero de etileno (A) y
- un componente de polímero de etileno (B),
y en donde el MFR_2 del componente de polímero de etileno (A) es diferente del MFR_2 del componente de polímero de etileno (B).

20 2. La composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR_2 de 1 a 50 g/ 10 min, preferentemente de 1 a 40, más preferentemente de 1 a 30, g/10 min.

25 3. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el MFR_2 del componente de polímero de etileno (A) es mayor que el MFR_2 del componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde la relación entre el MFR_2 del componente de polímero de etileno (A) y el MFR_2 del polímero de etileno multimodal (a) final es de 2 a 50, preferentemente de 5 a 40, preferentemente de 10 a 30.

30 4. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono son 1-buteno y 1-hexeno.

35 5. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno multimodal (a) es multimodal además con respecto al tipo de comonómero y/o al contenido de comonómero, preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.

40 6. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de [la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del comonómero presente en el componente de polímero de etileno (A)] a [la cantidad (% en moles) de al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del polímero de etileno multimodal (a) final] es de 0,2 a 0,6, preferentemente de 0,24 a 0,5, más preferentemente el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad
45 (% en moles) de comonómero menor que la del componente de polímero de etileno (B).

50 7. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono presentes en el componente de polímero de etileno (A) es del 0,03 al 5,0 % en moles, preferentemente del 0,05 al 4,0, más preferentemente del 0,1 al 3,0, aún más preferentemente del 0,1 al 2,0, % en moles.

55 8. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno multimodal (a) es además multimodal con respecto a la densidad, preferentemente la densidad del componente de polímero de etileno (A) es diferente, preferentemente mayor, que la densidad del componente de polímero de etileno (B).

9. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la densidad del componente de polímero de etileno (A) es de 925 a 950, preferentemente de 930 a 945, kg/m³.

60 10. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la densidad del polímero de etileno multimodal (a) es de 910 a 935, preferentemente de 915 a 930, kg/m³.

65 11. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno multimodal (a) tiene una MFR_{21}/MFR_2 de 15 a 30.

12. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de

etileno multimodal (a) es multimodal con respecto al MFR, el tipo de comonomero, el contenido de comonomero y la densidad.

- 5 13. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno multimodal (a), tiene un módulo de elasticidad a la tracción en la dirección de la máquina (MD) de 200 a 350 MPa, preferentemente de 210 a 330 MPa, cuando se determina de acuerdo con las normas ISO 527-1 e ISO 527-3 y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor) que consiste en la composición polimérica como se describe en la especificación bajo el epígrafe "Métodos de determinación".
- 10 14. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica, preferentemente el polímero de etileno multimodal (a), tiene un $SHI_{2,7/210}$ de 1,5 a 7, preferentemente de 2 a 3,5, cuando se determina de acuerdo con las "Mediciones dinámicas de cizalladura" tal como se define en la especificación en Métodos de determinación.
- 15 15. La composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de etileno multimodal (a) se produce usando un catalizador de sitio único, preferentemente en donde los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del polímero de etileno (a) se producen usando el mismo catalizador de sitio único.
- 20 16. Un artículo que comprende la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15.
- 25 17. Una película que comprende al menos una capa que comprende la composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 15.

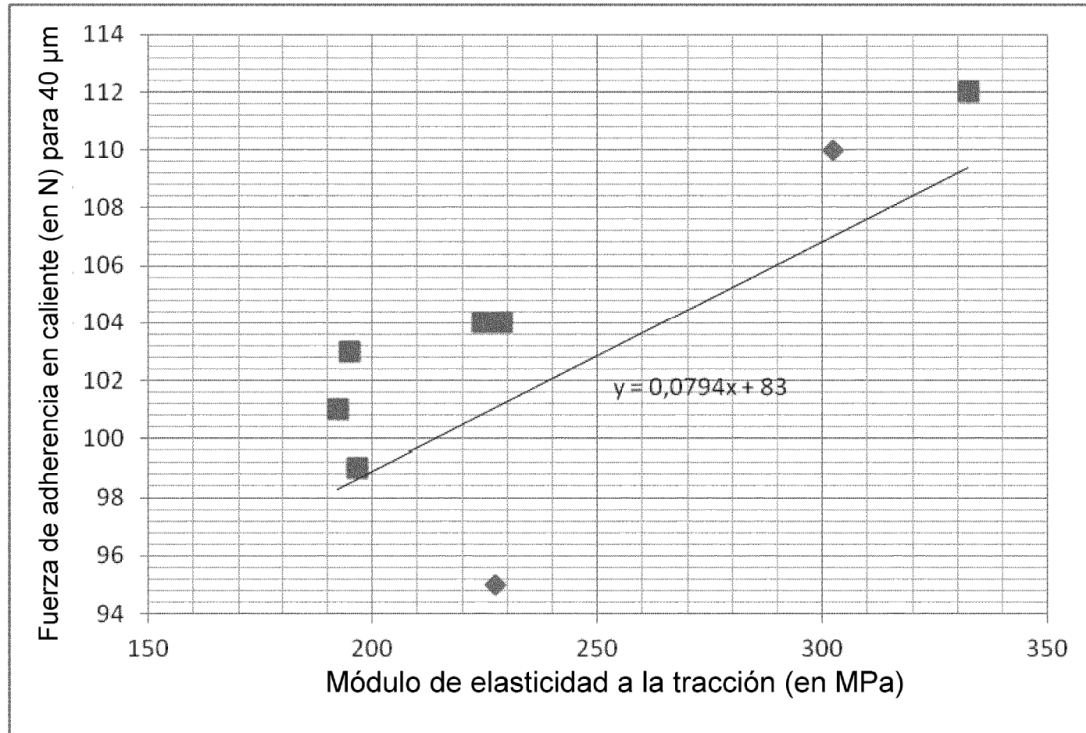


Fig. 1