



ESPAÑA

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 479.100	(10) A1
	FECHA DE PRESENTACION 30-3-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedida al Excmo. Sr. D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo de acuerdo con lo establecido en el artículo 14.º de la Ley de Patentes de Invención de 1960, en virtud de la solicitud de patente de invención de carácter nacional presentada por el Sr. D. José Miguel Gómez-Acebo y Pombo, con los datos de la memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
829.324	31 de marzo de 1.978	EE. UU. de A.
012.795	16 de febrero de 1.979	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B29D 7/02	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la producción de película esencialmente libre de fracturas por fusión.

(71) SOLICITANTE (S)

UNION CARBIDE CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

270 Park Avenue, New York, State of New York 10017, EE.UU, de A.

(72) INVENTOR (ES)

WILLIAM ALLEN FRASER, Ing., GARY STANLEY CIELOSZYK.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la formación de películas a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo de baja densidad así como con un método para controlar las propiedades de dicha película. La película así obtenida está esencialmente libre de fractura por fusión.

La mayoría de los polietilenos de baja densidad comercial se polimerizan en autoclaves de fuertes paredes o en reactores tubulares, a presiones tan elevadas como de 3.500 kg/cm² y a temperaturas de hasta 300°C. La estructura molecular del polietileno de baja densidad, de alta presión, es altamente compleja. Las permutaciones en la disposición de sus bloques simples de construcción, son esencialmente infinitas. Las resinas de alta presión están caracterizadas por una complicada arquitectura molecular ramificada de cadena larga. Estas ramificaciones de cadena larga tienen un efecto dramático sobre la reología en fundido de las resinas. Las resinas de polietileno de baja densidad, de alta presión, poseen también un espectro de ramificaciones de cadena corta, generalmente con una longitud de 1 a 6 átomos de carbono, que controlan la cristalinidad de la resina (densidad). La frecuencia de distribución de estas ramificaciones de cadena corta es tal que, en promedio, la mayor parte de las cadenas poseen el mismo número promedio de ramificaciones. La distribución de ramificación de cadena corta que caracteriza al polietileno de baja densidad y de alta presión, puede considerarse estrecha.

Igualmente, el polietileno de baja densidad puede producirse a presiones que oscilan entre bajas y medias, por copolimerización de etileno con varias alfa-olefinas, empleando catalizadores heterogéneos basados en compuestos de metales de transición de valencia variable. Estas resinas poseen

5 generalmente poca, y a caso ninguna, ramificación de cadena
larga y de la única ramificación que puede hablarse es la de
cadena corta. La longitud de la ramificación se controla por
el tipo de comonomero. La frecuencia de ramificación se contro-
la por la concentración de comonomero o comonomeros empleados
durante la copolimerización. La distribución de la frecuencia
de ramificación viene influenciada por la naturaleza del cata-
lizador de metal de transición empleado durante el proceso de
copolimerización. La distribución de la ramificación de cadena
10 corta, que caracteriza al polietileno de baja densidad catali-
zado con metal de transición, puede ser muy amplia. Las pelcu-
las formadas a partir de ciertos copolímeros de etileno-hidro-
carburo mediante el proceso, tal y como se describirán más ade-
lante, exhiben nuevas combinaciones de propiedades ópticas, me-
cánicas y de contracción.

15 El polietileno de baja densidad puede exhibir muchas
propiedades. Es flexible y tiene un buen equilibrio de propie-
dades mecánicas tales como resistencia a la tracción, resisten-
cia al impacto, resistencia al estallido y resistencia al des-
garro. Además, retiene su resistencia a temperaturas relativa-
mente bajas. Algunas resinas no fragilizan a temperaturas tan
20 bajas como -70°C . El polietileno de baja densidad tiene buena
resistencia química. Es relativamente inerte a los ácidos, ál-
calis y soluciones inorgánicas. Sin embargo, es sensible a los
25 hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y a los aceites y gra-
sas. El polietileno de baja densidad tiene una excelente resis-
tencia dieléctrica.

30 Más del 50% de la totalidad del polietileno de baja
densidad se procesa a películas. Esta película se utiliza prin-
cipalmente en aplicaciones de empaquetado, tales como para

carne, productos agrícolas, alimentos congelados, bolsas de hielo, bolsas hervibles, productos textiles y de papel, mercancías de estantería, forros industriales, sacas para transporte, envolturas encogibles. En construcción y agricultura se utilizan grandes cantidades de película de calibre ancho.

La mayor parte de la película de polietileno de baja densidad se produce por el proceso de extrusión de película por soplado tubular. Los productos oscilan desde tubos de película de un diámetro de 50,8 mm o menor, de utilidad como manguitos o bolsas, hasta inmensas burbujas que proporcionan una deposición plana de 6 metros (cuando se cortan a lo largo de un borde y se abren, tendrán una medida de 12 metros de ancho).

(3) Polietileno de baja densidad: Reología

La reología de los materiales poliméricos depende en una gran medida del peso molecular y de la distribución del peso molecular. Los estudios realizados sobre el polietileno de baja densidad y alta presión han demostrado también la importancia de la ramificación de cadena larga. En la extrusión de película, son importantes dos aspectos del comportamiento reológico: esfuerzo cortante y alargamiento. Dentro del extruder de película y en la boquilla de extrusión, la fusión polimérica experimenta una severa deformación por esfuerzo cortante. A medida que el tornillo de extrusión bombea la fusión hasta y a través de la boquilla, la fusión experimenta una amplia gama de esfuerzos cortantes. La mayoría de los procesos de extrusión de película exponen a la fusión, según se cree, a un esfuerzo cortante del orden de 100 a 5.000 seg^{-1} . Como se sabe, las fusiones poliméricas exhiben lo que se conoce generalmente como comportamiento de adelgazamiento por esfuerzo

cortante, es decir, comportamiento de flujo no Newtoniano. A medida que aumenta el esfuerzo cortante, disminuye la viscosidad (la relación de esfuerzo cortante, τ , a velocidad de esfuerzo cortante $\dot{\gamma}$). El grado de disminución de la viscosidad depende del peso molecular, de su distribución y de la conformación molecular, es decir, ramificación de cadena larga del material polimérico. La ramificación de cadena corta tiene poco efecto sobre la viscosidad de esfuerzo cortante. En general, las resinas de amplia distribución de peso molecular muestran un mayor comportamiento de adelgazamiento por esfuerzo cortante en la gama de velocidades de esfuerzo cortante comunes a la extrusión de película. La ramificación de cadena larga puede aumentar también este comportamiento. Las resinas de distribución estrecha de peso molecular exhiben un reducido comportamiento de adelgazamiento por esfuerzo cortante a las velocidades de esfuerzo cortante empleadas en la extrusión. Las consecuencias de estas diferencias son que las resinas de distribución estrecha requieren una mayor energía y desarrollan mayores presiones durante la extrusión que las resinas de amplia distribución de peso molecular de peso molecular promedio equivalente.

La reología de los materiales poliméricos es normalmente estudiada en la deformación por esfuerzo cortante. En el esfuerzo cortante puro, el gradiente de velocidad de la resina en deformación es perpendicular a la dirección de flujo. Este modo de deformación es experimentalmente conveniente pero no proporciona la información esencial para entender la respuesta del material en los procesos de fabricación de película. Puesto que la viscosidad de esfuerzo cortante se puede definir en términos de esfuerzo cortante y velocidad de esfuerzo

cortante, es decir:

$$\eta \text{ esfuerzo cortante} = \tau_{12} / \dot{\gamma} \quad (1)$$

en donde η esfuerzo cortante = viscosidad de esfuerzo cortante (poises)

5 τ_{12} = esfuerzo cortante (dinas/cm²)

$$\dot{\gamma} = \text{velocidad esfuerzo cortante (seg}^{-1}\text{)}$$

la viscosidad en alargamiento se puede definir en términos del esfuerzo normal y velocidad de deformación, es decir:

10 $\eta_{\text{ ext}} = \bar{\sigma} / \dot{\xi} \quad (2)$

$\eta_{\text{ ext}}$ = viscosidad extensional (poises)

$$\bar{\sigma} = \text{tensión normal (dinas/cm}^2\text{)}$$

$$\dot{\xi} = \text{velocidad deformación (seg}^{-1}\text{)}$$

15 En el flujo extensional puro, al contrario que en flujo por esfuerzo cortante, el gradiente de velocidad es paralelo a la dirección de flujo. Los procesos de extrusión comerciales implican tanto deformaciones por esfuerzo cortante como por alargamiento. En la extrusión de película (colada tubular soplada y ranurada) las características de reología por alargamiento de una resina son muy importante. De hecho, pueden dominar al proceso.

20 La viscosidad por alargamiento puede medirse mediante diversas técnicas experimentales (vease, por ejemplo, J. L. White, Informe No 104 de Polymer Science and Engineering Dept. Univ. of Tenn. Knoxville). El procedimiento aquí empleado es un método de velocidad de deformación constante. De forma breve, el método emplea una máquina de ensayo de tracción Instron servo-controlada. Los extremos de un anillo fundido de polímero, sumergido en un baño de aceite de silicona, se separan a una velocidad de aceleración de acuerdo con la siguiente relación:

25

30

$$L(t) = L_0 \exp (\dot{\xi} t) \quad (3)$$

en donde $L(t)$ = separación mordazas en el tiempo t .

L_0 = separación inicial mordazas.

$\dot{\xi}$ = velocidad deformación (seg^{-1}), una constante.

5

t = tiempo

Un transductor de esfuerzo mide la carga durante la deformación. La viscosidad de alargamiento se calcula dividiendo el esfuerzo por la velocidad de deformación y se determina como una función del desplazamiento o tiempo durante la deformación (temperatura: 150°C aproximadamente).

10

Quando las fusiones de polietileno de baja densidad y alta presión se deforman de acuerdo con la ecuación (3), se observa que la viscosidad extensional aumenta a una velocidad de aceleración con el logaritmo del tiempo. Este comportamiento se muestra en la figura 1 para polietileno de baja densidad polimerizado a alta presión que tiene un índice de fusión de 0,65 y una densidad de 0,922. Se dice que la fusión endurece por deformación. Este endurecimiento por deformación se intensifica a medida que se aumenta la velocidad de deformación. En algunos casos, la fusión puede exhibir un crecimiento de tensión sin límite.

15

20

Los copolímeros de etileno-hidrocarburo catalizados con metal de transición no muestran en general crecimiento de tensión sin límite. Ciertas resinas de amplia distribución de peso molecular se endurecen realmente por deformación, pero su viscosidad extensional parece aumentar linealmente con el logaritmo del tiempo (vease figura 2). Algunas resinas de estrecha distribución de peso molecular, tales como aquellas que más adelante se describen, muestran poco endurecimiento por deformación cuando las velocidad de deformación son bajas. La figura

25

30

3 muestra que el endurecimiento por deformación se intensifica a mayores velocidades de deformación pero no en el grado observado en el polietileno de baja densidad y alta presión o en los copolímeros de etileno-hidrocarburo que tienen una amplia distribución del peso molecular.

El polietileno de baja densidad y alta presión puede ser considerado como "blando" en esfuerzo cortante y "rígido" en alargamiento cuando se compara a los copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular. Los copolímeros de etileno-hidrocarburo que tiene una estrecha distribución del peso molecular exhiben la reología opuesta. Son "rígidos" en esfuerzo cortante y "blandos" en alargamiento. Los términos "blando" y "rígido", tal y como se utilizan en esta Memoria, se refieren a la magnitud relativa de viscosidad de esfuerzo cortante y viscosidad extensional cuando se compara la reología del polietileno de baja densidad y alta presión y de copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución molecular. Como se definirá más adelante, se ha desarrollado un procedimiento mejorado para extruir película a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo fundidos que tienen una estrecha distribución del peso molecular.

(4) Polietileno de baja densidad: Extrusión de película

El polietileno de baja densidad se extruye a película mediante técnicas convencionales de extrusión de película tal como extrusión de película por soplado y extrusión por colada en ranura. El huelgo de la boquilla del dispositivo de extrusión empleado en la extrusión de película a partir de polietileno de baja densidad y alta presión se mantiene generalmente en una gama estrecha, del orden de 0,381 a 1,143 mm. Estos huelgos estrechos de la boquilla acomodan la reología de

esfuerzo cortante "blanda" y extensional "rígida" de estas resinas. En la extrusión de película por soplado por un huelgo de boquilla estrecho, estirado MD, es decir, la relación del huelgo de la boquilla al producto del espesor final de la película y relación de soplado, se mantiene relativamente baja. Esto se efectúa para reducir la cantidad de calibración que debe ser efectuada en el alargamiento. Las fusiones de polietileno de baja densidad y alta presión, como anteriormente se ha dicho, pueden mostrar un crecimiento de tensión sin límite durante la deformación por alargamiento. Se dice que las fusiones de polietileno de baja densidad y alta presión exhiben buena resistencia en fundido. En la extrusión de película por soplado, este comportamiento imparte una buena "estabilidad de burbuja" al proceso pero restringe el nivel de estirado que puede ser conseguido. A medida que el extruido es formado por alargamiento, se acumula tensión en la fusión conduciendo a la orientación y propiedades de la película sin equilibrar. Si la deformación es excesiva o se efectúa rápidamente, es decir, a una elevada velocidad de deformación, esta tensión de la fusión puede exceder de la resistencia de la fusión rompiéndose el extruido. Las resinas de polietileno de baja densidad y alta presión pueden conseguir elevados estirados solamente bajo condiciones cuidadosamente controladas. La resina debe tener generalmente un alto índice de fusión y debe estar fundamentalmente limpia. La contaminación de cualquier tipo, partículas extrañas, fusión sin homogeneizar, gel de alto peso molecular, gel reticulado, etc., actuará como un punto de concentración de tensión causando la formación de orificios de soplado y el aplastamiento de la burbuja tubular.

La extrusión por colada en ranura, las temperaturas

de fusión son en general significativamente mayores (56-11190) que las utilizadas en la extrusión de película por soplado. Se pueden conseguir mayores estirados. En general, sin embargo, las velocidades de deformación por alargamiento empleadas en este proceso de extrusión de película son significativamente mayores que las utilizadas en la extrusión de película por soplado. La reología extensional de endurecimiento por deformación del polietileno de baja densidad y alta presión se manifiesta por sí misma, en este proceso, por el efecto que tiene sobre las propiedades mecánicas de la película de polietileno de baja densidad y alta presión colada en ranura. La extrusión en ranura con alta velocidad de deformación, con resina de polietileno de baja densidad y alta presión, se traduce en una película con propiedades altamente sin equilibrar. La resistencia en la dirección de la máquina aumenta con el estirado mientras que la resistencia en dirección transversal disminuye dramáticamente. El alargamiento a la rotura de la película en la dirección de la máquina (MD) puede llegar a ser muy bajo. La resistencia al desgarro Elmendorf en la dirección transversal (TD) puede llegar también a ser muy bajo.

Los copolímeros de etileno-hidrocarburo catalizados con metal de transición, de estrecha distribución de peso molecular, pueden extruirse también en películas por técnicas convencionales tales como extrusión de película por soplado y extrusión de colada en ranura. Cuando se extruyen a través de huelgos estrechos de boquilla, estas resinas generan sin embargo presiones muy elevadas en la cabeza de extrusión. Los esfuerzos cortantes son altos y el extruido tiende a romperse en fusión. Estos problemas de esfuerzo cortante limitan severamente el rendimiento del extruder. Se ha encontrado ahora que cuan

do los huelgos de boquilla del dispositivo de extrusión usado en la extrusión de películas a partir de estas resinas, son superiores a 1,27 mm aproximadamente, se puede aumentar significativamente el rendimiento del extruder. Poniendo en práctica esta invención, el estirado puede llegar a ser muy elevado. Las presiones en la cabeza, esfuerzos cortantes en la boquilla y la tendencia de la resina a romperse en fusión, se reducen. La fractura en fusión se refiere al fenómeno en el cual un extruido de resina se hace basto y no uniforme debido a las inestabilidades de la fusión durante el flujo de polímero. Cuando el extruido de polímero toma la forma de una película, las distorsiones superficiales, inducidas por la fractura en fusión, pueden ser "congeladas" a medida que el extruido se enfría y solidifica. Estas distorsiones superficiales pueden perjudicar seriamente la resistencia mecánica de la película. El aumento del huelgo de la boquilla del dispositivo de extrusión reduce los esfuerzos cortantes para una determinada capacidad de producción y puede eliminar la fractura en fusión. Mediante la práctica de esta invención, el estirado puede llegar a ser muy elevado. En esencia, la deformación por alargamiento sustituye a la deformación por esfuerzo cortante. De este modo, este proceso acomoda la reología por esfuerzo cortante "rígida" y por alargamiento "blanda" de estos copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular. Por otra parte, las grandes deformaciones por alargamiento usadas en este proceso pueden ser ejecutadas sin que la película llegue a orientarse altamente. Las resinas, tal y como aquí se definen, exhiben excelentes características de estirado. La tensión por fusión no se desarrolla en el grado experimentado con el polietileno de baja densidad y alta presión. Se requieren velocidades

des de deformación y/o estirados muy altos antes de que la tensión por fusión exceda de la resistencia del extruido. Se puede obtener película de alto estirado con una amplia latitud de procesado. La contaminación no es un problema. Las partículas
5 extrañas o geles no actúan como puntos de concentración de tensión. En la extrusión de película por soplado, se realiza grandemente la ausencia de orificios de soplado. Por ejemplo, se puede obtener película muy fina con un calibre de 0,00254 mm con un excelente equilibrio de propiedades ópticas y mecánicas.
10 Incluso la película de calibre muy fino se caracteriza por propiedades mecánicas relativamente equilibradas y por una contracción térmica relativamente baja. En la extrusión por colada en ranura, la película puede producirse con propiedades relativamente insensibles al estirado. (El estirado en el proceso
15 de colada en ranura se define como la relación huelgo de la boquilla/calibre de la película). La resistencia a tracción y el alargamiento a la rotura son poco afectados por el estirado. La resistencia al desgarramiento Elmendorf tanto en MD como en TD puede mantenerse en niveles aceptables.

20 (5) Polietileno de baja densidad:

Estructura o interacciones propiedades/proceso.

Durante más de veinte años se conoce ya la existencia del proceso de extrusión de película tubular por soplado. El efecto de las variables de extrusión sobre las propiedades ópticas y mecánicas de la película soplada tubular de polietileno
25 de baja densidad y alta presión, ha sido explicado detalladamente por Huck, N.D. y Clegg, P.L. (SPE Transactions, pp 121-132, Julio 1961). Las propiedades ópticas de las películas de polietileno de baja densidad y alta presión, es decir turbidez
30 y brillo, vienen gobernadas en su mayor parte por las irregula-

5 ridades superficiales causadas por los fenómenos de flujo en fundido y por el comportamiento en la cristalización. En la película tubular soplada de polietileno de baja densidad y alta presión, las irregularidades superficiales más importantes que dispersan la luz, son los defectos de extrusión que se originan a partir del complejo comportamiento de flujo en fundido elástico en la boquilla de extrusión misma. Una segunda causa de la dispersión de luz son las irregularidades superficiales que surgen del crecimiento y agregación de entidades cristalinas en o cerca de la superficie de la película. Este crecimiento deforma la superficie de la película y la magnitud del efecto depende de las velocidad de nucleación de cristalitas y del crecimiento durante el enfriamiento. Las variaciones en el índice de refracción en los contornos de la fase cristalina-amorfa dispersan igualmente la luz. Puesto que los defectos de extrusión son la principal causa de las pobres propiedades ópticas de la película soplada tubular de polietileno de baja densidad y alta presión, se ha desarrollado un procedimiento operativo especial para controlar las propiedades ópticas de la película con estos materiales. En ciertas películas tubulares sopladas de copolímero de etileno-hidrocarburo, las irregularidades más importantes que dispersan la luz son los defectos inducidos por cristalización. Las películas de esta invención son extruidas a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo en donde la distribución de ramificación de cadena corta es muy amplia. Estos materiales pueden general esferulitas muy grandes durante el enfriamiento. Se requieren procesos operativos, muy distintos de los practicados con polietileno de baja densidad y alta presión, para controlar las propiedades ópticas de la película soplada con estas resinas catalizadas con metales de tran

10

15

20

25

30

sición. Estos procedimientos operativos constituyen otro aspecto de la presente invención.

Las películas adecuadas para aplicaciones de envasado deben poseer un equilibrio de propiedades clave con el fin de satisfacer los requerimientos de comportamiento o rendimiento esenciales para una aplicación de amplia utilización y para una aceptación comercial también amplia. Estas propiedades incluyen calidad óptica de la película, por ejemplo, turbidez, brillo y características de transparencia. También son importantes las propiedades de resistencia mecánica tales como resistencia al punzado, resistencia a la tracción, resistencia al impacto, rigidez y resistencia al desgarramiento. Las características de transmisión de vapor y de permeabilidad de gases son consideraciones importantes en el envasado de artículos perecederos.

El comportamiento en la instalación de conversión y envasado de la película viene influenciado por las propiedades de la película tales como coeficiente de fricción, bloqueo, capacidad de sellado térmico y resistencia a la flexión. El polietileno de baja densidad y alta presión tiene una amplia gama de utilidad tal como en el envasado de alimentos y en aplicaciones de envasado de artículos no alimenticios. Las bolsas, normalmente producidas a partir de polietileno de baja densidad, incluyen sacas de transporte, bolsas textiles, bolsas para lavado y limpieza en seco y bolsas de basura. La película de polietileno de baja densidad puede utilizarse como forro para bidones de diversos productos químicos líquidos y sólidos y como envoltura protectora en el interior de canastas de madera. La película de polietileno de baja densidad puede utilizarse en diversas aplicaciones agrícolas y hortícolas tal como en la protección de plantas y cosechas, como mullido y para el almacenamiento

to de frutos y vegetales. Por otra parte, la película de polietileno de baja densidad puede utilizarse en aplicaciones de construcción tal como barreras contra la humedad o vapor de humedad. Asimismo, la película de polietileno de baja densidad puede revestirse e imprimirse para utilizarse en periódicos, libros, etc., La película fina se utiliza en capacitores, como se describe en la solicitud USA No de Serie 892.125, presentada a nombre de T.E. Nowlin et al y titulada "Dispositivo eléctrico con película dieléctrica de copolímero de etileno-hidrocarburo", presentada el 31 de Marzo de 1.978.

La película de polietileno de baja densidad puede ser termoformada y también laminada. La película puede laminarse asimismo con el fin de formar una serie de etapas, o bien puede laminarse a otros materiales mediante métodos ya conocidos en la técnica anterior.

Al poseer una combinación única de las propiedades anteriormente descritas, el polietileno de baja densidad y alta presión es la más importante de las películas termoplásticas para envasado. El empleo de dichas películas en el envasado asciende a un 50% aproximadamente de su aplicación total. Las películas de copolímero de etileno-hidrocarburo de la presente invención ofrecen una combinación mejorada de propiedades de uso final y son especialmente adecuadas para muchas de las aplicaciones ya servidas por el polietileno de baja densidad y alta presión.

El logro de una mejora de cualquiera de las propiedades de una película o una mejora en las características de extrusión de la resina o una mejora en el proceso de extrusión en película mismo, se considera como de los más importante en relación con la aceptación de la película como sustituto del

polietileno de baja densidad y alta presión en muchas de las aplicaciones de uso final.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran gráficos de la viscosidad extensional-logaritmo del tiempo para tres tipos de polietileno de baja densidad.

La figura 4 muestra un reactor de lecho fluido en el cual pueden prepararse los copolímeros de etileno-hidrocarburo.

La figura 5 muestra el brillo especular de 45° como una función del parámetro Θ , un parámetro de la velocidad de enfriamiento.

La figura 6 muestra los datos de la caída de dardo trazados contra el índice de fusión de la resina.

Se ha encontrado ahora que pueden formarse una película fina que tiene una combinación de propiedades de resistencia a la perforación mejorada, alto alargamiento a la rotura, baja contracción térmica y sobresalientes resistencia al impacto traccional y que está esencialmente libre de fractura por fusión, a partir de copolímeros de etileno-hidrocarburo de baja densidad por extrusión de dicho copolímero a través de una boquilla de extrusión que tiene un huelgo superior a 1,27 mm aproximadamente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado para la extrusión de películas de copolímero de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular, por extrusión de dicho copolímero a través de una boquilla de extrusión que tiene un huelgo superior a 1,27 mm aproximadamente. La presente invención se aplica solamente a

los copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular, como aquí se describen. Este proceso mejorado de extrusión de película elimina la fractura por fusión con dichos copolímeros y debido a la naturaleza de su reología, el mayor estirado que acompaña a la práctica de esta invención no induce una excesiva orientación molecular y, por tanto, no causa propiedades direccionalmente desequilibradas, inaceptables.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar métodos para mejorar las propiedades ópticas de película soplada extruida a partir de copolímeros fundidos de etileno-hidrocarburo, mediante control de la velocidad de enfriamiento y por adición de ciertos aditivos nucleantes heterogéneos.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una película que comprende una mezcla de copolímero de etileno-hidrocarburo y polietileno de baja densidad y alta presión.

Otro objeto de la presente invención es mejorar la procesabilidad y propiedades de película extruida a partir de copolímero fundido de etileno-hidrocarburo añadiendo al mismo un polietileno de baja densidad y alta presión.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una película de copolímero de etileno-hidrocarburo que tiene un espesor de hasta 0,00254 mm aproximadamente, al mismo tiempo que retiene una resistencia a la perforación superior a 315 kg-cm/mm aproximadamente.

(1) Los copolímeros de etileno-hidrocarburo de baja densidad.

Los copolímeros de baja densidad de etileno-hidrocarburo, a partir de los cuales se extruyen las películas de la presente invención, poseen una distribución de peso molecular, M_w/M_n , de aproximadamente $\geq 2,7$ a $\leq 4,1$ y con preferencia de

aproximadamente $\geq 2,8$ a $\leq 3,4$.

Los copolímeros tienen una relación de flujo en fundido de aproximadamente ≥ 22 a ≤ 32 y preferiblemente, ≥ 25 a ≤ 32 . La relación de flujo en fundido de ≥ 22 a ≤ 32 corresponde así a un valor M_w/M_n de 2,7 a 3,6 y la relación de flujo en fundido de ≥ 25 a ≤ 32 corresponde a un valor M_w/M_n de 2,8 a 3,6 aproximadamente. Estos copolímeros de etileno-hidrocarburo tienen también un contenido total en insaturación de aproximadamente $\geq 0,1$ a $\leq 0,3$ C=C por 1000 átomos de carbono y con preferencia de aproximadamente $\geq 0,14$ a $\leq 0,24$ C=C por 1000 átomos de carbono.

Los copolímeros de baja densidad de etileno-hidrocarburo, a partir de los cuales se extruyen las películas de la presente invención, se caracterizan además por ser copolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina C_3 a C_8 , y pueden producirse de acuerdo con los procedimientos indicados en la solicitud de Patente USA No de Serie 892.325, presentada el 31 de marzo de 1.978 a nombre de F.J. Karol et al y titulada "Preparación de copolímeros de etileno en reactor de lecho fluido" y que más adelante se describe, y según los procedimientos indicados en la solicitud de Patente USA No de Serie 892.325, presentada el 31 de marzo de 1.978 a nombre de G.L. Goeke et al y titulada "Catalizador de polimerización impregnado, procedimiento para su preparación y empleo del mismo para la copolimerización de etileno" así como según procedimientos que producen copolímeros de etileno-hidrocarburo con las propiedades anteriormente descritas.

Los copolímeros son copolímeros de un principal porcentaje molecular (≥ 90) de etileno y un menor porcentaje molar (≤ 10) de una o más alfa-olefinas C_3 a C_8 .

Las alfa-olefinas C₃ a C₈ incluyen propileno, buteno-1, penteno-1, hepteno-1, 4-metilpenteno-1, hepteno-1 y octeno-1.

5 Los copolímeros tienen una densidad de aproximadamente $\geq 0,912$ a $\leq 0,940$ y con preferencia de $\geq 0,916$ a $\leq 0,928$, y tienen un contenido en volátiles (TEA, análisis de evolución térmica de aproximadamente 0,05 a 0,35% en peso). Adicionalmente, tienen un índice de fusión standard de $\geq 0,1$ a $\leq 5,0$ y con preferencia de $> 0,5$ a $\leq 4,0$ aproximadamente.

10 Los copolímeros usados en la presente invención pueden producirse fácilmente en un reactor de lecho fluido en fase gaseosa a baja presión tal y como se describe más abajo, polimerizando la carga de monómero bajo un juego específico de condiciones operativas, como más abajo se describe, y en presencia de un catalizador de alta actividad específica que también se describirá más abajo.

CATALIZADOR DE ALTA ACTIVIDAD

20 Los compuestos usados para formar el catalizador de alta actividad empleado en la presente invención, comprenden al menos un compuesto de titanio, al menos un compuesto de magnesio, al menos un compuesto donador de electrones, al menos un compuesto activador y al menos un material soporte inerte, como más abajo se define.

El compuesto de titanio tiene la estructura:



en donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁

a C₁₄, o COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₄, X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores, a es 0 ó 1, b es de 2 a 4 inclusive y a + b = 3 ó 4.

5 Los compuestos de titanio pueden usarse individualmente o en combinación de los mismos, e incluyen TiCl₃, TiCl₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₆H₅)Cl₃, Ti(OCOCH₃)Cl₃ y Ti(OCOCC₆H₅)Cl₃.

El compuesto de magnesio tiene la estructura:



10 en donde X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores. Tales compuestos de magnesio pueden usarse individualmente o en combinaciones de los mismos e incluyen MgCl₂, MgBr₂ y MgI₂. El cloruro de magnesio anhidro es el compuesto
15 de magnesio particularmente preferido.

Se emplean aproximadamente 0,5 a 56 y con preferencia 1 a 10 moles del compuesto de magnesio por mol del compuesto de titanio, en la preparación de los catalizadores usados en la presente invención.

20 El compuesto de titanio y el compuesto de magnesio deberán utilizarse en una forma que facilite su disolución en el compuesto donador de electrones, como más abajo se describirá.

25 El compuesto donador de electrones es un compuesto orgánico líquido a 25°C y en el cual son parcial o completamente solubles el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio. Los compuestos donadores de electrones son conocidos como tales o como bases de Lewis.

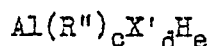
30 Los compuestos donadores de electrones incluyen compuestos tales como ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos

alifáticos y aromáticos, éteres alifáticos, éteres cíclicos y cetonas alifáticas. Entre estos compuestos donadores de electrones los preferidos son los ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados C₁ a C₄; ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos aromáticos C₇ a C₈; éteres alifáticos C₂ a C₈ y con preferencia C₃ a C₄; éteres cíclicos C₃ a C₄ y preferiblemente mono- o di-éster cíclico C₄; cetonas alifáticas C₃ a C₆ y preferiblemente C₃ a C₄. Los compuestos donadores de electrones más preferidos incluyen formato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, éter etílico, éter hexílico, tetrahidrofurano, dioxano, acetona y metilisobutilcetona.

Los compuestos donadores de electrones pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos.

Se utilizan aproximadamente de 2 a 85 y con preferencia de 3 a 10 moles del compuesto donador de electrones por mol de titanio.

El compuesto activador tiene la estructura:



en donde X' es Cl ó OR''', R'' y R''' son iguales o diferentes y representan radicales hidrocarburo saturado C₁ a C₄; d es de 0 a 1,5; e es 1 ó 0; y c + d + e = 3.

Dichos compuestos activadores pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de los mismos, e incluyen Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, Al(i-C₄H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₈H₁₇)₃, Al(C₂H₅)₂H y Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅).

En la activación de los catalizadores empleados en la presente invención, se emplean aproximadamente de 10 a 400 y con preferencia de 10 a 100 moles del compuesto activador

por mol del compuesto de titanio.

Los materiales soporte son materiales sólidos, particu-
culados, que son inertes a los otros componentes de la composi-
ción catalítica y también a los otros componentes activos del
5 sistema de reacción. Estos materiales soporte incluyen materia-
les inorgánicos tales como óxidos de silicio y aluminio y tam-
bién moléculares, así como materiales orgánicos tales como polí-
meros olefínicos, por ejemplo, polietileno. Los materiales so-
porte se emplean en forma de polvos secos que tienen un tamaño
10 medio de partículas de 10 a 250 micras aproximadamente y con
preferencia de 50 a 150 micras aproximadamente. Estos materia-
les son también preferiblemente porosos y tienen un área super-
ficial igual o superior a 3 y con preferencia igual o superior
a 50 m²/g. El material soporte deberá estar seco, es decir,
15 libre de agua absorbida. El secado del material soporte se
efectúa calentándolo o presecándolo con un gas inerte seco an-
tes de su empleo. El material soporte inorgánico puede tratar-
se también con aproximadamente 1 a 8% en peso de uno o más de
los compuestos de alquilaluminio descritos anteriormente, para
20 activar aún más al soporte.

Preparación del catalizador

El catalizador usado en esta invención se prepara ob-
teniendo en primer lugar una composición precursora a partir
del compuesto de titanio, compuesto de magnesio y compuesto do-
25 nador de electrones, como más abajo se describe, y tratando en
tonces la composición precursora con el material soporte y con

el compuesto activador en una o más etapas tal y como más abajo se describe.

5 La composición precursora se forma disolviendo el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio en el compuesto donador de electrones a una temperatura de aproximadamente 20°C hasta el punto de ebullición del compuesto donador de electrones. El compuesto de titanio puede añadirse al compuesto donador de electrones antes o después de la adición del compuesto de magnesio o simultáneamente con el mismo. La dis-

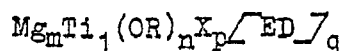
10 lución del compuesto de titanio y del compuesto de magnesio puede facilitarse por agitación y en algunos casos por reflujo de estos dos compuestos en el compuesto donador de electrones. Una vez disueltos el compuesto de titanio y el compuesto de magnesio, la composición precursora puede aislarse por crist-

15 lización o por precipitación con un hidrocarburo alifático o aromático C₅ a C₈, tal como hexano, isopentano o benceno.

La composición precursora cristalizada o precipitada puede aislarse, en forma de partículas finas de libre fluencia que tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10

20 a 100 micras y una densidad aparente de aproximadamente 288 a 528 g/litro. Se prefieren los tamaños de partícula < 100 micras para usarse en un proceso de lecho fluido. El tamaño de partícula del precursor puede controlarse por la velocidad de cristalización o precipitación.

25 Cuando se prepara de la forma anteriormente descrita, la composición del precursor tiene la fórmula:



en donde ED es el compuesto donador de electrones, m es >= 0,5

30 a <= 5,6, y preferiblemente >= 1,5 a <= 5, n es 0 ó 1, p es >= 6

a ≤ 116 y preferiblemente ≥ 6 a ≤ 14 , q es ≥ 2 a ≤ 85 y preferiblemente ≥ 4 a ≤ 11 , R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} ó COR' en donde R' es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{14} y X se elige entre cloro, bromo, yodo o mezclas de los anteriores.

El subfijo para el elemento titanio (Ti) es el número arábigo 1.

La actividad de polimerización del catalizador completamente activado es tan alta, en el proceso de esta invención, que se necesita una dilución de la composición precursora con el material soporte para controlar eficazmente la velocidad de reacción. La dilución de la composición precursora puede efectuarse antes de que esta última se active parcial o completamente, como más abajo se describe, o simultáneamente con dicha activación. La dilución de la composición precursora se efectúa mezclando mecánicamente de 0,033 a 1 y preferiblemente de 0,1 a 0,33 partes aproximadamente de la composición precursora con una parte en peso del material soporte.

Para ser utilizada en el proceso de esta invención, la composición precursora debe estar total ó completamente activada, es decir, debe tratarse con suficiente compuesto activador para transformar los átomos de titanio de la composición precursora a un estado activo.

Sin embargo, se ha encontrado que la forma de activar el catalizador es muy crítica al objeto de obtener un material activo, incluso cuando está presente un soporte inerte. Los intentos para activar el catalizador mediante un proceso similar al descrito en la patente USA No. 3.989.881, por ejemplo, en donde la cantidad total de agente reductor necesario teóricamente para activar completamente el catalizador se añade a la

composición precursora en una lechada de hidrocarburo, seguido por secado de la lechada a temperaturas de ≥ 20 a $\leq 80^{\circ}\text{C}$ para separar el disolvente de la misma, para facilitar el uso del catalizador en un proceso en fase gaseosa, produjeron un producto que no era suficientemente activo en el proceso de lecho fluido en fase gaseosa, por otra parte descrito más abajo con fines comerciales.

Se ha encontrado que, al objeto de preparar un catalizador útil, es necesario efectuar la activación de tal forma que, al menos la etapa de activación final, debe realizarse en ausencia de disolvente para evitar la necesidad de secar el catalizador totalmente activo para separar el disolvente del mismo. Para conseguir este resultado se han desarrollado dos procedimientos.

Según uno de los procedimientos, la composición precursora se activa completamente, fuera del reactor, en ausencia de disolvente, mezclando en seco la composición precursora con el compuesto activador. En este proceso de mezclado en seco, el compuesto activador se utiliza mientras se encuentra absorbido en un material soporte. Este procedimiento tiene sin embargo la desventaja de que el catalizador totalmente activado, seco, resultante es pirofórico cuando contiene $> 10\%$ en peso del compuesto activador.

En el segundo procedimiento, y el preferido, de tales métodos de activación catalítica, la composición precursora se activa parcialmente fuera del reactor de polimerización con compuesto activador en una lechada de disolvente hidrocarbonado, seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, y la composición precursora parcialmente activada se alimenta al reactor de polimerización en donde se ter

mina la activación con más compuesto activador que puede ser el mismo o diferente compuesto.

De este modo, en el proceso de producción de catalizador por mezclado en seco, la composición precursora particulada sólida se añade, y se mezcla homogéneamente, a partículas sólidas de material soporte poroso en donde está absorbido el compuesto activador. El compuesto activador se absorbe sobre el material soporte, a partir de una solución en disolvente hidrocarbonado del compuesto activador, para proporcionar una carga de 10 a 50 % en peso aproximadamente de compuesto activador sobre 90 a 50 % en peso de material soporte. Las cantidades de composición precursora, compuesto activador y material soporte que se usan, son tales que se obtenga la relación molar Al/Ti deseada y que se obtenga una composición final con una relación en peso de composición precursora a material soporte inferior a 0,50 aproximadamente y con preferencia inferior a 0,33 aproximadamente. Esta cantidad de material soporte proporciona así la dilución necesaria del catalizador activado, para proporcionar el control deseado de la actividad de polimerización del catalizador en el reactor. Cuando las composiciones finales contienen aproximadamente más de 10 % en peso del compuesto activador, las mismas serán pirofóricas. Durante la operación de mezclado en seco, la cual puede efectuarse a temperatura ambiente (25°C) o inferior, la mezcla seca se agita bien para evitar cualquier acumulación de calor durante la siguiente reacción de activación que inicialmente es exotérmica. El catalizador resultante se activa así completamente y puede alimentarse al reactor de polimerización y usarse como tal en el mismo. Es un material particulado de libre fluencia.

En el segundo y preferido procedimiento de activa-

ción del catalizador, la activación se efectúa en al menos dos etapas. En la primera, la composición precursora particulada sólida, diluida con material soporte, se reacciona y se activa parcialmente con suficiente compuesto activador, para proporcionar una composición precursora parcialmente activada que tiene una relación molar de compuesto activador/Ti de aproximadamente 1 a 10:1 y con preferencia de 4 a 8:1 aproximadamente. Esta reacción de activación parcial se efectúa preferiblemente en una lechada de disolvente hidrocarbonado seguido por secado de la mezcla resultante, para separar el disolvente, a temperaturas entre 20 y 80°C, con preferencia entre 50 y 70°C. En este proceso de activación parcial, el compuesto activador puede usarse mientras está absorbido sobre el material soporte usado para diluir el compuesto activador. El producto resultante es un material particulado sólido de libre fluencia que puede alimentarse fácilmente al reactor de polimerización. Sin embargo, la composición precursora parcialmente activada es a lo sumo débilmente activa como catalizador de polimerización en el proceso de esta invención. Con el fin de hacer que la composición precursora parcialmente activada sea activa para la polimerización de etileno, debe añadirse también más compuesto activador al reactor de polimerización para completar, en el mismo, la activación de la composición precursora.

El compuesto activador adicional y la composición precursora parcialmente activada, se alimenta preferiblemente al reactor a través de líneas de alimentación separadas. El compuesto activador adicional puede pulverizarse en el reactor en forma de una solución del mismo en un disolvente hidrocarbonado tal como isopentano, hexano o aceite mineral. Esta solución contiene normalmente de 2 a 30 % en peso aproximadamente del

compuesto activador.

El compuesto activador puede añadirse también al reactor en forma sólida, siendo absorbido sobre el material soporte. El material soporte contiene normalmente de 10 a 50% en peso del activador para esta finalidad.

El compuesto activador adicional se añade al reactor en cantidades tales que proporcionen, en el reactor, con las cantidades de compuesto activador y compuesto de titanio alimentados con la composición precursora parcialmente activada, una relación molar total de aluminio/titanio de 10 a 400 y con preferencia de 15 a 60 aproximadamente. Las cantidades adicionales de compuesto activador añadidas al reactor, reaccionan con el compuesto de titanio del reactor y completan la activación de este último.

Según un proceso continuo en fase gaseosa, tal como el proceso en lecho fluidificado descrito a continuación, se alimentan continuamente al reactor porciones separadas de la composición precursora parcial o completamente activada, con porciones separadas de cualquier compuesto activador adicional necesario para completar la activación de la composición precursora parcialmente activada, durante el proceso de polimerización continua, con el fin de reemplazar los puntos de catalizador activo que se agotan durante el transcurso de la reacción.

Reacción de polimerización

La reacción de polimerización se efectúa poniendo en contacto una corriente de monómeros en un proceso en fase gaseosa, tal como en el proceso en lecho fluidificado descrito más abajo, y prácticamente en ausencia de venenos catalíticos tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y acetileno, con una cantidad catalíticamente eficaz de

la composición precursora completamente activada (el catalizador), a una temperatura y presión suficientes para iniciar la reacción de polimerización.

5 Con el fin de conseguir las gamas de densidad deseadas en los copolímeros, es necesario copolimerizar suficiente cantidad de los comonómeros $\geq C_3$ con etileno para conseguir un nivel de ≥ 1 a 10 moles por ciento del comonómero C_3 a C_8 en el copolímero. La cantidad de comonómero necesaria para conseguir este resultado, dependerá del comonómero o comonómeros particulares empleados.

10 A continuación se ofrece una lista de las cantidades, en moles, de diversos comonómeros que deben ser copolimerizados con etileno al objeto de proporcionar polímeros que tengan la gama de densidad deseada para cualquier índice de flujo determinado. La lista indica también la concentración mola relativa de dichos comonómeros con respecto al etileno, que debe estar presente en la corriente gaseosa de monómeros que se alimenta al reactor.

<u>Comonómero</u>	<u>moles % necesarios en el copolímero</u>	<u>Relación molar comonómero/etileno en la corriente gaseosa</u>
propileno	3,0 a 10	0,2 a 0,9
buteno-1	2,5 a 7,0	0,2 a 0,7
penteno-1	2,0 a 6,0	0,15 a 0,45
hexeno-1	1,0 a 5,0	0,12 a 0,4
octeno-1	0,8 a 4,5	0,10 a 0,35

20 En la figura 4 se ilustra un sistema de reacción en

lecho fluidificado que puede ser utilizado en la práctica del proceso de la presente invención. Con referencia a dicha figura, el reactor 10 consiste en una zona de reacción 12 y una zona de reducción de velocidad 14.

5 La zona de reacción 12 comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidificadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de reposición y gas de
10 reciclo a través de la zona de reacción. Para mantener un lecho fluidificado viable, la velocidad de flujo másico de gas a través del lecho debe encontrarse por encima del flujo mínimo requerido para la fluidificación y con preferencia se utiliza de aproximadamente 1,5 a 10 veces G_{mf} y más preferiblemente de 3
15 a 6 veces G_{mf} . El término G_{mf} se emplea en la forma aceptable como abreviatura para el flujo másico gaseoso mínimo requerido para conseguir la fluidificación, C.Y. Wen y Y. H. Yu, "Mechanics
of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, p. 100-111 (1966).

20 Es esencial que el lecho contenga siempre partículas para evitar la formación de "manchas calientes" localizadas y para atrapar y distribuir el catalizador particulado por toda la zona de reacción. Al comienzo, la zona de reacción se carga normalmente con una base de partículas poliméricas particuladas
25 antes de iniciar el flujo gaseoso. Dichas partículas pueden ser de naturaleza idéntica al polímero a formar o de naturaleza diferente. Cuando son diferentes, se extraen con las partículas poliméricas formadas deseadas como primer producto. Eventualmente, un lecho fluidificado de las partículas poliméricas deseadas
30 puede suplantar al lecho del comienzo.

El compuesto precursor parcialmente o totalmente activado (el catalizador) usado en el lecho fluidificado, se almacena preferiblemente para su servicio en un recipiente 32 bajo un manto gaseoso que sea inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argon.

5

La fluidificación se consigue mediante una elevada velocidad de reciclo gaseoso al lecho y a través del mismo, normalmente del orden de 50 veces aproximadamente la velocidad de alimentación de gas de reposición. El lecho fluidificado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas viables en un posible flujo libre de vórtices tal y como se crea por la percolación del gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente superior a la masa del lecho dividido por el area en sección transversal. De este modo, depende de la geometria del reactor.

10

15

El gas de reposición se alimenta al lecho a una velocidad igual a la velocidad a la cual se extrae el producto polimérico particulado. La composición del gas de reposición se determina mediante un analizador de gases 16 situado por encima del lecho. El analizador de gases determina la composición del gas a reciclar y la composición del gas de reposición se ajusta en consecuencia para mantener una composición gaseosa esencialmente constante dentro de la zona de reacción.

20

Para asegurar la fluidificación completa, el gas de reciclo y, cuando se desee, parte del gas de reposición se devuelven al reactor en el punto 18 por debajo del lecho. En este punto existe una placa de distribución de gas 20 por encima del punto de reciclo para facilitar la fluidificación del lecho.

25

La porción de la corriente gaseosa que no reacciona en el lecho constituye el gas de reciclo que se extrae de la

30

zona de polimerización, preferiblemente pasándolo a una zona de reducción de velocidad 14 por encima del lecho cuando las partículas arrastradas tienen la oportunidad de caer de nuevo al lecho. El retorno de partículas puede facilitarse mediante un ciclón 22 que puede constituir parte de la zona de reducción de velocidad o puede ser exterior a la misma. Cuando se desee, el gas de reciclo puede pasarse entonces a través de un filtro 24 proyectado para separar partículas pequeñas a elevadas velocidades de flujo gaseoso, al objeto de evitar que el polvo entre en contacto con las superficies de transferencia térmica y con las paletas del compresor.

El gas de reciclo se comprime entonces en un compresor 25 y se pasa luego a través de un intercambiador de calor 26 en donde se despoja del calor de reacción antes de retornarse al lecho. Mediante la separación constante del calor de reacción, parece no existir ningún gradiente de temperatura notable dentro de la porción superior del lecho. Se presentará un gradiente de temperatura en la parte inferior del lecho en una capa de aproximadamente 15,24 a 30,48 cm, entre la temperatura del gas de entrada y la temperatura del resto del lecho. De este modo, se ha observado que el lecho actúa para ajustar casi inmediatamente la temperatura del gas de reciclo por encima de esta capa inferior de la zona del lecho, para conformarla a la temperatura del resto del lecho, manteniéndose así a una temperatura esencialmente constante bajo condiciones también constantes. El reciclo se devuelve entonces al reactor en su base 18 y al lecho fluidificado a través de la placa de distribución 20. El compresor 25 puede colocarse también aguas arriba del intercambiador de calor 26.

La placa de distribución 20 juega un papel importante

en el funcionamiento del reactor. El lecho fluidificado contiene partículas poliméricas particuladas en crecimiento y formadas, así como partículas catalíticas. Puesto que las partículas poliméricas están calientes y posiblemente activas, debe evitarse que sedimenten, en el caso de que se permita existir una masa quiescente, cualquier catalizador activo allí contenido que pueda continuar reaccionando y causar la fusión. Por consiguiente, es importante la difusión del gas de reciclo a través del lecho a una velocidad suficiente para mantener la fluidificación en la base del lecho. La placa de distribución 20 sirve para esta finalidad y puede ser una placa tamiz, ranurada, una placa perforada, una placa del tipo de campana de burbujas o similares. Los elementos de la placa pueden ser todos ellos estacionarios o bien la placa puede ser del tipo móvil como se describe en la Patente USA No 3.298.792. Cualquiera que sea su diseño, debe difundir el gas de reciclo a través de las partículas en la base del lecho, para mantenerlas en estado fluidificado, sirviendo también para soportar un lecho quiescente de partículas de resina cuando el reactor se encuentre fuera de funcionamiento. Los elementos móviles de la placa pueden utilizarse para descargar cualquier partícula polimérica atrapada en la placa o sobre ésta.

Puede emplearse hidrógeno como agente de transferencia de cadenas en la reacción de polimerización de la presente invención. La relación empleada de hidrógeno/etileno variará entre 0 y 2 moles aproximadamente de hidrógeno por mol del monómero en la corriente gaseosa.

En la corriente gaseosa puede estar presente también cualquier gas inerte para el catalizador y reactantes. El compuesto activador se añade preferiblemente al sistema de reacción

en la porción más caliente del gas, la cual se encuentra aguas abajo del intercambiador de calor 26. De este modo, el activador puede alimentarse al sistema de reciclo de gas desde el distribuidor 27 a través de la línea 27A.

5 Los compuestos de la estructura $Zn(R_a)(R_b)$, en donde R_a y R_b son los mismos o distintos radicales hidrocarburo alifáticos o aromáticos C_1 a C_{14} , pueden utilizarse en combinación con hidrógeno, con los catalizadores de la presente invención, como agentes controladores del peso molecular o de transferencia de cadenas, es decir, para aumentar los valores del índice de fusión de los copolímeros obtenidos. Deberá utilizarse de 0 a 50 y con preferencia de 20 a 30 moles aproximadamente del compuesto de zinc (como zinc) en la corriente gaseosa en el reactor por mol de compuesto de titanio (como titanio) en el reactor.

10 El compuesto de zinc deberá introducirse en el reactor preferiblemente en forma de una solución diluida (2 a 30% en peso) en un disolvente hidrocarbonado o absorbido sobre un material diluyente sólido, tal como sílice, en cantidades de 10 a 50% en peso aproximadamente. Estas composiciones tienden a ser pirofóricas. El compuesto de zinc puede añadirse solo o con cualquier porción adicional del compuesto activador que se añade al reactor desde un alimentador, no mostrado, y que alimentaría el compuesto a la porción más caliente del sistema de reciclo gaseoso, tal como en la posición adyacente al alimentador 27 aquí descrito.

15 Es esencial operar el reactor del lecho fluidificado a una temperatura por debajo de la temperatura de sinterización de las partículas poliméricas. Para asegurar que dicha sinterización no se presenta, son convenientes las temperatu-

5 ras operativas situadas por debajo de la temperatura de sinte-
rización. Para la producción de copolímeros de etileno en el
proceso de esta invención, se prefiere una temperatura opera-
tiva de 30 a 115°C aproximadamente y más preferiblemente se
usa una temperatura de 75 a 95°C. Las temperaturas de 75 a 90°C
se usan para preparar productos que tienen una densidad de
0,91 a 0,92 aproximadamente, y las de 80 a 100°C para prepa-
rar productos con una densidad de 0,92 a 0,94.

10 El reactor de lecho fluidificado se hace funcionar a
presiones de hasta 70 kg/cm² aproximadamente y con preferencia
de 10,5 a 24,5 kg/cm² aproximadamente, favoreciendo el fundio-
namiento a mayor presión la transferencia térmica puesto que
un aumento en la presión incrementa la capacidad térmica por
unidad de volumen del gas.

15 La composición precursora parcial o totalmente acti-
vada se inyecta en el lecho a una velocidad igual a su consumo
en un punto 30 que se encuentra por encima de la placa distri-
buidora 20. La inyección del catalizador en un punto por enci-
ma de la placa distribuidora constituye una característica im-
20 portante de esta invención. Puesto que los catalizadores usados
en la práctica de la invención son altamente activos, la inyec-
ción del catalizador totalmente activado en el área por debajo
de la placa distribuidora puede hacer que comience la polimeri-
zación, causando eventualmente la obstrucción de la placa dis-
tribuidora. Sin embargo, la inyección en el lecho viable faci-
lita la distribución del catalizador por todo el lecho y tien-
de a evitar la formación de manchas localizadas de alta concen-
tración de catalizador que puede traducirse en la formación de
25 "manchas calientes".

Se emplea un gas que sea inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argon, para transportar la composición precursora parcial o completamente reducida y cualquier compuesto activador adicional o agente de transferencia de cadenas no gaseoso que sea necesario, hasta el lecho.

El grado de producción del lecho se controla por la velocidad de inyección de catalizador. La productividad del lecho puede aumentarse incrementando simplemente la velocidad de inyección del catalizador y disminuirse reduciendo esta última.

Puesto que cualquier cambio en la velocidad de inyección del catalizador alterará la velocidad de generación del calor de reacción, la temperatura del gas de reciclo se ajusta ascendente o descendientemente para controlar el cambio en la velocidad o grado de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. La instrumentación completa del lecho fluidificado y del sistema de refrigeración del gas de reciclo es desde luego necesaria para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho al objeto de que el operador pueda llevar a cabo el ajuste adecuado en la temperatura del gas de reciclo.

Bajo un juego determinado de condiciones operativas, el lecho fluidificado se mantiene a una altura esencialmente constante extrayendo una porción del lecho como producto en una proporción igual a la proporción de formación del producto polimérico particulado. Puesto que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la formación de producto, la medición de la subida de temperatura del gas a través del reactor (la diferencia entre la temperatura del gas de

entrada y la temperatura del gas de salida) es determinativa del grado de formación de polímero particulado para una velocidad gaseosa constante.

5 El producto polimérico particulado se extrae continuamente preferiblemente en un punto 34 situado en o cerca de la placa distribuidora 20 y en suspensión con una porción de la corriente gaseosa que se ventila antes de que las partículas sedimenten para evitar la ulterior polimerización y sinterización cuando las partículas alcanzan su última zona de recogida. 10 Igualmente, el gas de suspensión puede utilizarse, como antes se ha mencionado, para suministrar el producto desde un reactor a otro.

El producto polimérico particulado se extrae conveniente y preferiblemente a través de la operación secuencial 15 de un par de válvulas temporizadas 36 y 38 que definen una zona de segregación 40. Mientras la válvula 38 está cerrada, la válvula 36 se abre para emitir un tapón de gas y producto a la zona 40 entre la misma y la válvula 36 que se cierra entonces. La válvula 38 se abre entonces para suministrar el producto a 20 una zona de recuperación externa. La válvula 38 se cierra luego para esperar la siguiente operación de recuperación de producto.

Por último, el reactor del lecho fluidificado está equipado con un sistema de ventilación adecuado para permitir 25 la ventilación del lecho durante el inicio e interrupción del mismo. El reactor no requiere el empleo de medios agitadores y/o de medios raspadores de las paredes del mismo.

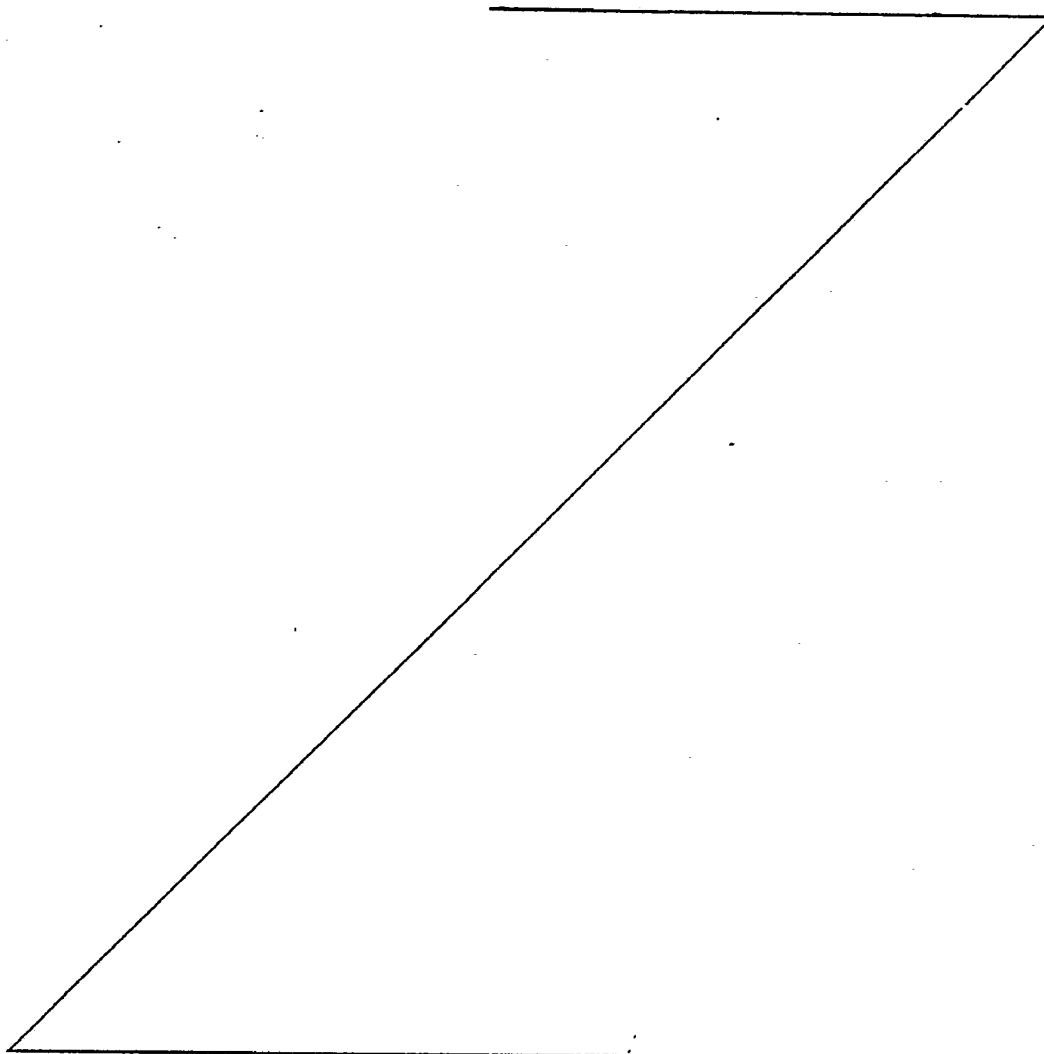
El sistema catalítico soportado altamente activo de esta invención proporcionará un producto de lecho fluidificado 30 que tiene un tamaño medio de partícula comprendido entre apro-

ximadamente 0,127 a 1,778 mm y preferiblemente de 0,508 a 1,016 mm.

5

La corriente de alimentación de monómero gaseoso, con o sin diluyentes gaseosos inertes, se alimenta al reactor a una velocidad espacial horaria de aproximadamente 32 a 160 g/hora/litro de volumen de lecho.

El término "resina o polímero virgen" tal y como aquí se utiliza, significa un polímero, en forma granulada, tal y como se recupera del reactor de polimerización.



(2) Película

La película producida por el método de la presente invención tiene un espesor superior a unos 0,00254-0,508 mm, preferiblemente superior a unos 0,00254-0,254 mm, mas preferiblemente superior a unos 0,00254-0,1524 mm. La película de 0,00254-0,1524 mm se caracteriza por las siguientes propiedades: un valor de resistencia a la perforación superior a unos 315 kg-cm/mm; un alargamiento a la rotura superior a un 400%; una contracción térmica inferior al 3% después de calentar a 105-110°C y enfriar a temperatura ambiente; una resistencia al impacto traccional superior a unos 3,2-16 kg-m/cm³; y una resistencia a la tracción superior a unos 140-490 kg/cm².

Según la práctica convencional, en la película pueden incorporarse varios aditivos convencionales tales como agentes de deslizamiento, agentes antibloqueantes y antioxidantes. Por otra parte, un auxiliar de procesado particularmente adecuado que se traduce en una mayor "estabilidad de burbuja" en el proceso de extrusión de película soplada, como mas adelante se explicará, es una mezcla del copolímero de etileno-hidrocarburo y 1-20% en peso de polietileno de baja densidad y alta presión.

Adicionalmente, a los presentes copolímeros se pueden añadir aditivos de nucleación heterogeneos, para mejorar las propiedades ópticas de la película formada a partir de estos copolímeros. Al contrario que el polietileno de baja densidad y alta presión en donde las propiedades ópticas están gobernadas principalmente por factores reológicos, las propiedades ópticas de los copolímeros de etileno-hidrocarburo de esta invención se controlan por efectos de cristalización. Los adi-

tivos de nucleación heterogeneos proporcionan puntos adicionales para iniciar la cristalización en los copolímeros de etileno-hidrocarburo de esta invención. Se consigue un aumento en la velocidad de cristalización y nucleación y temperatura de cristalización y una reducción en el tamaño de esferulitas. Los aditivos de nucleación heterogeneos incluyen pigmentos de sílice, negro de humo, verde de ftalocianina y azul de ftalocianina, de elevada area superficial. Estos aditivos se usan en cantidades de unas 2,5 a 2.000 ppm.

(3) Extrusión de película soplada

Las presentes películas pueden extruirse mediante extrusión de película tubular soplada. En este proceso, un copolímero fundido de etileno-hidrocarburo, de estrecha distribución de peso molecular, se extruye a través de una boquilla anular que tiene un huelgo de boquilla superior a unos 1,27 mm hasta menos de unos 3,048 mm, con preferencia superior a unos 1,27 mm hasta menos de unos 2,54 mm. El copolímero se extruye a una temperatura de unos 163-260°C en una dirección vertical ascendente en forma de un tubo, aunque puede extruirse descendentemente e incluso lateralmente. Después de la extrusión del polímero fundido a través de la boquilla anular, la película tubular se expande en el grado deseado, se enfría o se deja enfriar y se aplasta. La película tubular se aplasta pasandola a través de una estructura de aplastamiento y por un juego de rodillos de presión. Estos rodillos de presión son accionados, proporcionando con ello medios para retirar la película tubular de la boquilla anular.

En el interior de la burbuja tubular se mantiene una presión positiva de gas, por ejemplo, aire o nitrógeno. Como se sabe en la operación de los procesos de película convencio-

nales, la presión del gas se controla para dar el grado deseado de expansión de la película tubular. El grado de expansión, tal y como se mide por la relación de la circunferencia del tubo completamente expandido a la circunferencia del ánulo de la boquilla, es de 1/1 a 6/1 y preferiblemente de 1/1 a 4/1. El extruido tubular se enfría por técnicas convencionales, tal como por enfriamiento con aire, enfriamiento con agua o con mandril.

Las características de estirado de los copolímeros de etileno-hidrocarburo son excelentes. El estirado, definido como la relación del huelgo de la boquilla al producto del calibre de la película y relación de inflado, se mantiene superior a 2 hasta menos de 250, con preferencia superior a 25 hasta menos de 150 aproximadamente. Pueden producirse películas de calibre muy fino con alto estirado a partir de estos copolímeros de etileno-hidrocarburo, incluso cuando el copolímero está altamente contaminado con partículas extrañas y/o gel. Las películas de fino calibre, superiores a unos 0,0127 mm, pueden procesarse para exhibir alargamientos de rotura MD superiores al 400% - 700% aproximadamente y TD superiores al 500%-700% aproximadamente. Además, estas películas no son observadas como "cortantes". La "capacidad de corte" es un término cualitativo que describe la respuesta al desgarro con entalladura de una película a elevados grados de deformación. La capacidad de corte refleja el grado de propagación de rotura. Es una característica de uso final de ciertos tipos de película y no se entiende bien desde una perspectiva fundamental.

A medida que el copolímero de etileno-hidrocarburo sale de la boquilla anular, el extruido se enfría y su tempe-

5 ratura cae por debajo de su punto de fusión y solidifica. Las propiedades ópticas del extruido cambian a medida que se presenta la cristalización y se forma una línea de solidificación (congelación). La posición de esta línea de solidificación por encima de la boquilla anular es una medida de la velocidad de enfriamiento de la película de copolímero. Esta velocidad de enfriamiento tiene un efecto muy marcado sobre las propiedades ópticas de la película de copolímero de etileno-hidrocarburo aquí producida.

10 Los efectos de cristalización, como ya se ha indicado anteriormente, dominan las propiedades ópticas de las películas de copolímero de etileno-hidrocarburo aquí descritas. Los parámetros del proceso para formar la película por soplado tienen un efecto muy pronunciado sobre las propiedades ópticas de estas películas. Se ha desarrollado una metodología operativa del soplado de la película para controlar las propiedades ópticas de la misma de los copolímeros de etileno-hidrocarburo empleados en la presente invención. El brillo especular a 45° de estas películas sopladas puede controlarse operando el proceso de extrusión de la película de acuerdo con la siguiente relación:

20
$$\text{brillo especular a } 45^\circ = 336,4 \phi^{-0,664}$$

ϕ es un parámetro de velocidad de enfriamiento

$$\phi = \tau (MI)^{0,29} \left[\frac{T_m - T_c}{T_m} \right]^{-1}$$

en donde T_c = temp. cristalización resina (°K)

T_m = temp. combinación (°K)

25 MI = índice fusión resina (gramos/10 min.)

τ = tiempo residencia del extruido entre la boquilla y la línea de solidificación (segundos)

τ se calcula suponiendo que para una primera aproximación la extensión del extruido entre la boquilla y la altura de la línea de solidificación es una deformación de grado constante.

$$\tau = \frac{FLH}{V_1 - V_0} \ln \frac{V_1}{V_0}$$

5 en donde FLH = altura línea solidificación (cm)

V_1 = velocidad lineal rodillo presión (cm/seg)

V_0 = velocidad lineal media del extruido a la salida de la boquilla (cm/seg)

V_0 se calcula como sigue:

10 $V_0 = Q / \rho_m \pi D G$

en donde Q = régimen producción del extrudier (gr/seg.)

ρ_m = densidad en fundido (gramos/cm³)

D = diámetro boquilla (cm)

G = huelgo boquilla (cm)

15 El brillo especular a 45° como una función del parámetro ϕ se ofrece en la figura 5. Los datos fueron obtenidos para copolímeros de etileno-hidrocarburo con una gama de índices de fusión de 0,5 a 3,1 gr/10 minutos para película de 0,0381 mm de espesor producida con una relación de inflado de 2:1.

20 La línea sólida de la figura 5 representa el brillo especular a 45° = 336 ϕ -0,66. Tal y como se demuestra en la figura 5, el brillo especular a 45° puede ajustarse de acuerdo con un parámetro ϕ , regulando la temperatura y/o velocidad del aire empleado para enfriar la burbuja y controlar con ello la velocidad de enfriamiento del extruido.

25

Los copolímeros de etileno-hidrocarburo, aquí descritos, exhiben baja resistencia a la fusión durante la ex-

trusión por soplado de película tubular. Esto puede causar problemas de "estabilidad de burbuja" en el caso de que la resina sea de elevado índice de fusión o si las temperaturas de extrusión son demasiado elevadas. Se ha encontrado que la adición de pequeñas cantidades, de 1 a 20% en peso aproximadamente de polietileno de baja densidad y alta presión de índice de fusión 0,1 a 6 gr/10 min. aproximadamente, a los copolímeros de etileno-hidrocarburo, realza significativamente la "estabilidad de burbuja" y permite de este modo mayores capacidades de producción. La "estabilidad de burbuja" se define como la estabilidad operacional cualitativa del extruido durante la extrusión de película soplada tubular. Una pobre estabilidad de burbuja se caracteriza por un "rechinado" de burbuja causado por el flujo del aire turbulento dirigido en el tubo por el anillo de aire con el fin de enfriar el extruido y controlar la altura de la línea de solidificación. La adición de polietileno de baja densidad y alta presión puede realizarse en una etapa separada de combinación en caliente antes de la extrusión de la película o puede efectuarse simplemente mezclando en seco estas resinas de alta presión con el copolímero de etileno-hidrocarburo a medida que entra en la tolva del extruder de película. Las resinas de polietileno de baja densidad y alta presión pueden servir también como vehículos de mezcla madre para aditivos comunes en películas, por ejemplo, agentes deslizantes, compuestos antibloqueantes, colorantes, antioxidantes, estabilizantes, cargas, agentes nucleantes, etc. Estos aditivos de polietileno de baja densidad y alta presión llevan a cabo frecuentemente la función adicional de mejorar las propiedades ópticas y mecánicas de la película. La gama de índices de fusión preferida del polieti

leno de baja densidad y alta presión es de 0,2 a 5 aproximadamente. El nivel de aditivo preferido de polietileno de baja densidad y alta presión es de 2 a 12% en peso aproximadamente.

(4) Extrusión de película colada en ranura

5 Este método de extrusión de película es bien conocido en la técnica y comprende extruir una lámina de polímero fundido a través de una boquilla ranurada y enfriar entonces el extruido utilizando, por ejemplo, un rodillo enfriado o un baño de agua. En el proceso del rodillo enfriado, la película puede extruirse horizontalmente y depositarse sobre la partes superior del rodillo o bien puede extruirse descendentemente y pasarse por debajo del rodillo enfriado. Las velocidades de enfriamiento del extruido en el proceso de colada en ranura son muy elevadas. El enfriamiento con rodillo o con 15 baño de agua es tan rápido que a medida que el extruido se enfria por debajo de su punto de fusión, las cristalitas nuclean muy rápidamente, las estructuras supramoleculares tienen poco tiempo de crecer y las esferulitas se mantienen en un tamaño muy pequeño. Las propiedades ópticas de la película colada en ranura son muy mejoradas con respecto a las propiedades ópticas de las películas que utilizan un proceso de 20 extrusión de película soplada tubular con menor velocidad de enfriamiento. Las temperaturas en el proceso de extrusión de película colada en ranura son generalmente mucho mayores que las temperaturas empleadas en el proceso de película soplada tubular. La resistencia a la fusión no es una limitación de proceso en este método de extrusión de película. Tanto la viscosidad cortante como la viscosidad extensional se reducen. La película puede extruirse generalmente con una mayor capacidad de reducción que la practicada en el proceso de película-

25

30

la soplada. Las mayores temperaturas reducen los esfuerzos cortantes en la boquilla y elevan el umbral de producción en la fractura por fusión.

En el proceso de extrusión de película colada en ranura, el estirado se define como la relación del huelgo de la boquilla al calibre de la película. La distancia entre los bordes de la boquilla de extrusión y el punto en el cual solidifica el extruido, se denomina recorrido de estirado. Esta distancia define la longitud en la cual tiene lugar el estirado, es decir la deformación por alargamiento. El recorrido de estirado controla el grado de la deformación por alargamiento. Con cortos recorridos de estirado, el grado de deformación es elevado. Con largos recorridos de estirado, el grado de deformación es bajo. El recorrido de estirado es donde se desarrolla la orientación molecular.

En la extrusión de película colada en ranura de polietileno de baja densidad y alta presión, el caracter de endurecimiento por deformación de la fusión de polietileno de baja densidad y alta presión causa un desarrollo mayor de orientación molecular en la película cuando se extruye con elevado estirado. Las películas de polietileno de baja densidad y alta presión, coladas en ranura, pueden exhibir propiedades mecánicas altamente desequilibradas. Los copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular, empleados en esta invención, y como ya se ha indicado anteriormente, exhiben un reducido comportamiento de endurecimiento por deformación en la fusión. Como en el proceso de película soplada, estos materiales pueden extruirse con elevado estirado, sin una acumulación excesiva de orientación molecular. El equilibrio de propiedades mecánicas de

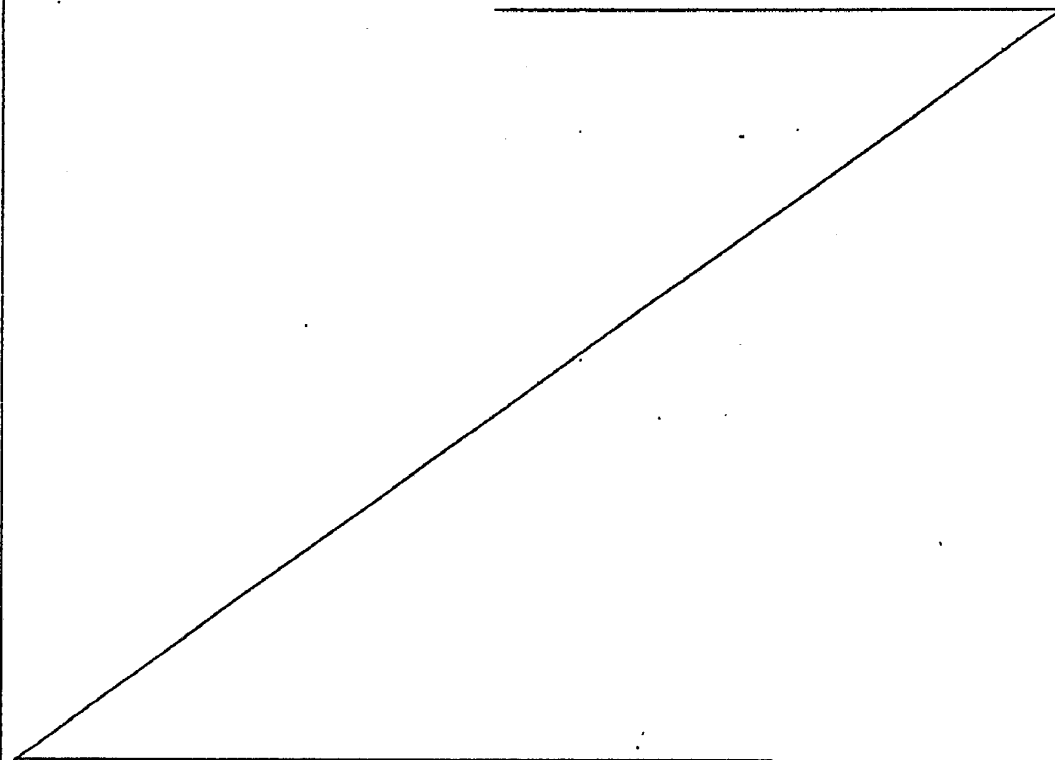
estas películas no se altera significativamente a medida que se aumenta el estirado.

(5) Revestimiento por extrusión.

5 Los copolímeros de etileno-hidrocarburo, como ya se ha descrito, pueden extruirse directamente sobre diversos sustratos para formar láminas compuestas, por métodos que ya son bien conocidos en la técnica. Los sustratos incluyen materiales tales como polietileno, papel, hoja de aluminio, etc. La instalación de revestimiento puede incluir una sola línea de
10 extrusión o más de una línea de extrusión con el fin de aplicar capas múltiples o capas múltiples laminadas de sustratos entre sí.

(6) Propiedades de los copolímeros y películas.

15 Las propiedades de los copolímeros de etileno-hidrocarburo y de las películas producidas a partir de los mismos, se determinan por los siguientes métodos:



Densidad: ASTM D-1505 - La placa se acondiciona durante una hora a 100°C hasta alcanzar la cristalinidad de equilibrio - se registra en gramos/cm³.

5 Índice de fusión (MI): ASTM D-1238 - Condición E - medido a 190°C - registrado como gramos por 10 minutos.

Índice de flujo (HLMI) : ASTM D-1238 - Condición F - medido a 10 veces el peso usado en el anterior ensayo del índice de fusión - registrado como gramos por 10 minutos.

10 Relación de flujo en fundido (MFR) : es la relación entre el índice de flujo y el índice de fusión.

15 Distribución del peso molecular Mw/Mn : Cromatografía de permeación de gel - relleno de columna Styragel - la secuencia del tamaño de poros del relleno es 10⁷, 10⁵, 10⁴, 10³, 60 Å; disolvente: percloroetileno a 117°C. Detección: infrarrojos a 3,45-µm.

20 Insaturación: Espectrofotometro infrarrojo (Perkin Elmer, modelo 21). Se usan artículos prensados de 0,635 mm de espesor. La absorbancia se mide a 10,35 micras para trans-vinileno, 11 micras para vinilo terminal y 11,25 micras para vinilideno pendiente. La absorbancia por 0,0254 mm a cada longitud de onda es directamente proporcional al producto de la concentración de insaturación y capacidad de absorción. Las capacidades de absorción son tomadas de los valores encontrados en la literatura de deKock, R.J. y Hol, P.A., H., M., J. Poly. Sci. Parte B, 2, 339 (1964).

25 Volátiles TEA: Esta medición, hecha con el analizador de evolución térmica (TEA) modelo 916 de DuPont, determina la fracción de especies presentes en una muestra de peso molecular inferior a 500 aproximadamente. Se calienta una mues

tra de 5 mg bajo nitrógeno a 32°C/min. hasta 300°C y se mantiene isotermicamente durante 20 minutos. A medida que se calienta la muestra, los gases desprendidos son barridos con nitrógeno hasta un detector de ionización a la llama. La calibración con standards C₂₀ permite la translación del instrumento al peso de volátiles. La normalización por peso de muestra y la multiplicación por 100, proporciona el % en peso de volátiles.

Turbidez de película: ASTM D-1003-61 - Porcentaje de luz transmitida dispersada mas de 2,5° del rayo incidente normal. Registrado como % de turbidez.

Brillo especular a 45°: ASTM D-2457-70 - Las mediciones fueron hechas usando un brillometro Gardner modelo UX-6. El brillo especular a 45° es la reflectancia fraccional luminosa relativa de una muestra de película en donde el rayo incidente está a 45° fuera de la normal y el receptor está en la reflexión de espejo del eje del rayo incidente.

Brillo especular a 60°: ASTM D-2457-70 - Las mediciones del brillo usando un brillometro Gardner modelo UX-6. El brillo especular (pulido) a 60° es la reflectancia fraccional luminosa relativa de una muestra de película, en donde el rayo incidente está 60° fuera de la normal y el receptor se encuentra en la reflexión de espejo del eje del rayo incidente.

Resistencia a la perforación: Una película de espesor medido se soporta sobre un anillo de 82,5 mm de diametro el cual, a su vez, está montado en una máquina de ensayo de la tracción Instron. Un émbolo de punta roma que tiene una cabeza semiesferica de 19,05 mm de diametro, se prensa a través del anillo de película soportada a una velocidad de 508 mm/min.

La energía requerida para deformar la película hasta romper se normaliza por el espesor de la película y se registra en kg-cm/mm.

Resistencia al desgarro Elmendorf: ASTM D-1922.

5 Este es un ensayo de desgarro con entalladura. Una muestra de película de 63,5 mm x 88,9 mm se somete a un desgarro del tipo de "entrepierna de pantalón". Este es un ensayo del tipo de impulso de péndulo. Mide la fuerza requerida para propagar un desgarro. La resistencia al desgarro se mide en gramos. Los
10 datos aquí ofrecidos han sido normalizados por el espesor de la película y registrados como gramos/mm.

Resistencia y alargamiento a la tracción: ASTM D-882.

15 Tiras de película de 25,4 mm x 127 mm se sujetan en una longitud calibrada de 50,8 mm y se deforman a una velocidad de separación de mordazas de 508 mm/min. La resistencia a la tracción es la tensión desarrollada en el punto de rotura. El alargamiento a la rotura se mide siguiendo la deformación de marcas calibradas en 25,4 mm colocadas sobre la muestra de película y se registra en %.

20 Resistencia al impacto traccional: Este ensayo es un ensayo de impacto con péndulo. Emplea muestras de ensayo del procedimiento de ensayo ASTM D-1822. Se apilan capas de película con el fin de conseguir un espesor mínimo de muestra de 0,381 mm. Esto coloca la energía de fallo dentro de una
25 gama medible. La energía de impacto con péndulo se normaliza por el volumen de muestra y se registra en kg-m/cm³.

Módulo secante: ASTM D-882. Tiras de película de 254 mm x 12,7 mm, se sujetan en una longitud calibrada de 127 mm y se deforman a una velocidad de separación de mordazas de
30 12,7 mm/min. Se determina una traza de alargamiento con es-

fuerzo. El módulo secante es la pendiente de una línea trazada desde el origen a la carga para una deformación de 1%. La deformación se determina por posición de cabeza cruzada. La normalización por el área en sección transversal sin deformar de la muestra, proporciona el módulo secante en kg/cm^2 .

Evaluación de la película: Se observa a simple vista una muestra de película para registrar el tamaño y distribución de geles u otras partículas extrañas en comparación con muestras de película standard. La apariencia de la película, así comparada con standards, se proporciona entonces como una evaluación en una escala de -100 (muy pobre) a + 100 (excelente).

Temperatura de cristalización, T_c : Calorímetro diferencial Perkin Elmer, modelo DSC-2. Muestras de 0,254-0,3048 mm de espesor se calientan a 150°C bajo nitrógeno y se mantienen isotérmicamente durante 3 minutos. Las muestras se enfrían luego a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La temperatura de cristalización representa la temperatura a la cual la resina comienza a exhibir una exoterma de cristalización.

Resistencia al impacto por caída de dardo: ASTM-1709. Una sola capa de película se soporta sobre una mordaza anular de 127 mm de diámetro. Un dardo con una cabeza semiesférica de 38,1 mm de diámetro se deja caer desde una altura de 660,4 mm. El fallo de la película se registra cuando se observa una rotura verdadera como resultado de la penetración del dardo. Se añaden o eliminan pesos en incrementos de 15 gramos con el fin de registrar estadísticamente el peso productor del fallo. El ensayo implica 30 repeticiones. El peso del fallo representa el peso del dardo al cual falla el 50% de los trayectos de película. Para los fines de los ejemplos aquí ofrecidos, el peso del fallo ha sido normalizado por el calibre de la película y

registrado como gramos/mm.

Fractura en fusión: Como se describió, supra, la fractura en fusión se refiere al fenómeno en el cual un extruido de resina se hace basto y no uniforme debido a las inestabilidades de la fusión durante el flujo de polímero. Estas distorsiones superficiales pueden ser "congeladas" en una película de polímero y detectadas a simple vista. Una película se caracteriza como fracturada en fusión en base a la observación visual de dichas irregularidades superficiales.

Densidad aparente: La resina se vierte, por vía de un embudo de 9,5 mm de diametro, en un cilindro graduado en 100 ml hasta la línea de 100 ml sin sacudir el cilindro, y se pesa por diferencia.

Los siguientes ejemplos intentan ilustrar el procedimiento de la presente invención y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

EJEMPLOS

I. Preparación de la composición precursora

En un matraz de 5 litros equipado con un agitador mecánico, se mezclan 16 g (0,168 moles) de $MgCl_2$ anhidro con 850 ml de tetrahidrofurano puro bajo nitrógeno. La mezcla se agita a temperatura ambiente (unos $25^{\circ}C$) mientras se añaden gota a gota 13,05 g (0,069 moles) de $TiCl_4$. Terminada la adición, el contenido del matraz se calienta a reflujo durante 30 a 60 minutos para disolver los sólidos. El sistema se enfría a temperatura ambiente y se añaden 3 litros de n-hexano puro lentamente durante un periodo de 15 minutos. Precipita un sólido amarillo. La parte sobrenadante se decanta y los sólidos se lavan con tres porciones de un litro de n-hexano. Los

sólidos se filtran y se seca en un evaporador rotativo a 40-60°C, para dar 55 g de composición precursora sólida.

La composición precursora puede analizarse en este momento con respecto al contenido en Mg y Ti, puesto que parte del compuesto de Mg y/o Ti puede haberse perdido durante el aislamiento de la composición precursora. Las fórmulas empíricas aquí usadas a la hora de indicar estas composiciones precursoras se derivan suponiendo que el Mg y el Ti existen aún en forma de los compuestos en que se añadieron primeramente al compuesto donador de electrones y que la totalidad del otro peso residual en la composición precursora se debe al compuesto donador de electrones.

El análisis del sólido demuestra lo siguiente:
Mg: 6,1%; Ti: 4,9%; lo cual corresponde a $TiMg_{2,45}O_{18,9}(\text{THF})_7$ en donde THF representa tetrahidrofurano.

II. Procedimientos de Activación

Procedimiento A.- Este procedimiento se relaciona con una activación de etapas múltiples de la composición precursora. En este procedimiento, la activación se efectúa de tal modo que la composición precursora se active solo parcialmente antes de su introducción en el reactor de polimerización, completándose entonces en dicho reactor el resto del procedimiento de activación.

En un recipiente o tanque mezclador, se carga el peso deseado del material soporte inerte seco. Para los ejemplos aquí descritos, la cantidad de soporte inerte es de unos 500 g para sílice y unos 1.000 g para un soporte de polietileno. El material soporte inerte se mezcla luego con cantidades suficientes de diluyente hidrocarbonado alifático, anhidro, tal como isopentano, para proporcionar un sistema de lechada. Esto

requiere normalmente unos 4 a 7 ml de diluyente por gramo de soporte inerte. Se carga luego el peso de la composición precursora en el recipiente mezclador y se mezcla totalmente con la composición de lechada. La cantidad de composición precursora usada en este procedimiento para preparar los catalizadores en estos ejemplos, es de unos 80 a 135 g, teniendo dicha composición precursora un contenido en titanio elemental de $1 \pm 0,1$ milimoles de Ti por gramo de composición precursora.

La cantidad deseada de compuesto activador necesario para activar parcialmente la composición precursora, se añade al contenido del recipiente mezclador, de modo que se active la composición precursora. La cantidad de compuesto activador usado a este respecto proporciona una relación Al/Ti en la composición precursora parcialmente reducida de >0 a $<10:1$ y preferiblemente de 4 a 8:1. El compuesto activador se añade al tanque mezclador en forma de una solución que contiene un 20% en peso de compuesto activador (trietilaluminio en estos ejemplos) en un disolvente de hidrocarburo alifático inerte (hexano en estos ejemplos). La activación se efectúa mezclando totalmente y poniendo en contacto el compuesto activador con la composición precursora. Todas las operaciones anteriormente descritas se efectúan a temperatura ambiente y presión atmosférica, en una atmósfera inerte.

La lechada resultante se seca luego bajo una purga de gas inerte seco tal como nitrógeno o argón, a presión atmosférica, a una temperatura igual o inferior a 60°C para separar el diluyente hidrocarbonado. Este proceso requiere normalmente de 3 a 5 horas aproximadamente. El producto resultante tiene la forma de un material particulado seco de libre fluencia en donde la composición precursora activada está uniformemente mezcla-

da con el soporte inerte. El producto seco se almacena bajo un gas inerte.

5 Cuando se alimenta compuesto activador adicional al reactor de polimerización en este procedimiento A, al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto adicional puede absorberse primero sobre un material soporte inerte tal como sílice, o polietileno, o, más preferi-
blemente, puede inyectarse en la zona de reacción como una so-
lución diluida en un disolvente hidrocarbonado, tal como iso-
10 pentano.

15 Cuando el compuesto activador ha de ser absorbido sobre un soporte de sílice, los dos materiales se mezclan en un recipiente que contiene aproximadamente 4 ml de isopentano por gramo de material soporte. La lechada resultante se seca luego durante 3-5 horas aproximadamente bajo una purga de nitro-
geno, a presión atmosférica, a una temperatura de $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$ pa-
ra separar el diluyente hidrocarbonado.

20 Cuando el compuesto activador se inyecta en el sistema de reacción de polimerización como una solución diluida, se prefieren las concentraciones de 5 a 10% en peso aproxima-
mente.

25 Independientemente del método usado para introducir el compuesto activador en el reactor de polimerización, al objeto de completar la activación de la composición precursora, dicho compuesto activador se añade en una proporción tal que la relación aluminio/titanio en el reactor de polimerización se mantenga en un nivel de > 10 a 400:1 y con preferencia de > 10 a 100:1.

30 Antes de su utilización, las sílices se secan a $> 200^{\circ}\text{C}$ durante ≥ 4 horas.

Procedimiento B. - En este procedimiento se efectua una activación completa de la composición precursora mezclando esta última con el compuesto activador, con lo cual se pone en contacto con el mismo, y cuyo compuesto activador está absorbi-

5 do sobre un material soporte inerte.

El compuesto activador se absorbe sobre el material soporte inerte enlechándose con el material soporte en un disolvente hidrocarbonado inerte y secando entonces la lechada para separar el disolvente y proporcionar una composición que contiene de 10 a 50% en peso aproximadamente de compuesto activador. De este modo, se cargan, a un recipiente mezclador, 500 gr

10 de sílice que previamente ha sido deshidratada (a 800°C durante 4 horas). Al recipiente mezclador se añade entonces la cantidad deseada de compuesto activador, como una solución al 20% en peso en disolvente hidrocarbonado tal como hexano, y se mezcla

15 (enlecha .) con el soporte inerte a temperatura ambiente y presión atmosférica. El disolvente se separa luego por secado de la lechada resultante a $65 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 3-5 horas aproximadamente a presión atmosférica, bajo una corriente de gas inerte seco, tal como nitrógeno. La composición seca se encuentra en

20 forma de partículas de libre fluencia que tienen el tamaño del material soporte.

A continuación se añaden al recipiente mezclador 500 gr aproximadamente del compuesto activador soportado sobre sílice seco (50/50% en peso de sílice/compuesto activador). Al

25 recipiente mezclador se añade también el peso deseado de composición precursora (80-135 gr). Los materiales se mezclan entonces totalmente durante 1-3 horas aproximadamente a temperatura ambiente y presión atmosférica, bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno o argon. La composición resultante se en-

cuentra en forma de una mezcla física de partículas secas de libre fluencia que tienen un tamaño del orden de 10 a 150 micras. Durante la operación de mezclado, el compuesto activador soportado entra en contacto con la composición precursora y la activa de forma completa. Durante la reacción exotérmica resultante, la temperatura de la composición catalítica no deberá exceder de 50°C al objeto de evitar cualquier desactivación significativa del catalizador. La composición activada resultante tiene una relación aluminio/titanio de 10 a 50 aproximadamente y puede ser pirofórica cuando contiene más de 10% en peso del compuesto activador. Se almacena bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno o argon antes de inyectarse en el reactor.

EJEMPLO 1

Se copolimeriza etileno con propileno o buteno-1 (propileno en los ensayos 1 y 2 y buteno-1 en los ensayos 3 a 13) en cada uno de estos ensayos, con el catalizador formado como se ha descrito anteriormente y activado por el procedimiento de activación A para producir polímeros que tienen una densidad igual o menor a 0,940. En cada caso, la composición precursora parcialmente activada tenía una relación molar Al/Ti de 4,4 a 5,8. El completamiento de la activación de la composición precursora en el reactor de polimerización se efectúa con trietilaluminio (como una solución al 5% en peso en isopentano en los ensayos 1 a 3 y 4 a 13, y adsorbido sobre sílice 50/50% en peso en los ensayos 4 y 5) para proporcionar en el reactor el catalizador completamente activado, con una relación molar Al/Ti de 29 a 140 aproximadamente.

Cada una de las reacciones de polimerización se efectúa continuamente durante un periodo superior a una hora después de alcanzarse el equilibrio y bajo una presión de unos 21 kgr/cm² relativos y con una velocidad gaseosa de 5 a 6 veces G_{mf} en un sistema reactor del lecho fluido, bajo un rendimiento espacial horario de aproximadamente 48 a 96 gr/hora/litro de espacio de lecho. El sistema de reacción es como el descrito en el dibujo adjunto. Tiene una sección inferior de 3 metros de altura y de 343 mm de diámetro (interno) y una sección superior con una altura de 4,8 metros y un diámetro interno de 597 mm.

Al reactor se añade dietil-cinc en varios de los ejemplos como una solución al 2,6% en peso en isopentano, para mantener una relación cinc/titanio constante añadiéndose también trietilaluminio como una solución al 2,6% en peso en isopentano

La siguiente Tabla A ofrece, con respecto a los ensayos 1 a 13, las diversas condiciones operativas empleadas en dichos ejemplos, es decir, el % en peso de composición precursora en la mezcla de sílice y composición precursora; la relación Al/Ti en la composición precursora parcialmente activada; la relación Al/Ti mantenida en el reactor; la temperatura de polimerización; el % en volumen de etileno en el reactor; la relación molar H₂/etileno; la relación molar comonomero (C_x)/C₂ en el reactor; la productividad del catalizador; y la relación molar Zn/Ti.

La siguiente Tabla B ofrece las propiedades de las resinas virgen granuladas preparadas en los ensayos 1 a 13, es decir, densidad; índice de fusión (M.I.); relación de flujo en fundido (MFR); % en peso cenizas; contenido en Ti (ppm); densidad aparente; y tamaño medio de partículas.

TABLA A

Condiciones de reacción para los ensayos 1 a 13

Ensa- yo No	% en pe- so pre- cursor	Relación Al/Ti en el precursor parcialmen- te activado	Relación Al/Ti en reactor	Temp. °C	Vol % C ₂	Relación molar H ₂ /C ₂	Relación molar C _x /C ₂
1	8,3	5,8	40,5	90	41,7	0,492	0,486
2	8,3	5,8	50,8	90	39,7	0,566	0,534
3	20,1	4,50	88,3	85	56,3	0,148	0,450
4	19,8	4,40	26,7	85	50,2	0,350	0,350
5	19,8	4,40	26,7	80	54,1	0,157	0,407
6	6,9	5,08	42,0	85	49,2	0,209	0,480
7	6,9	5,08	33,6	85	46,5	0,208	0,482
8	6,9	5,08	28,8	85	42,1	0,206	0,515
9	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
10	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
11	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
12	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
13	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

TABLA B.

Propiedades de los polímeros preparados en los ensayos 1 a 13

<u>Ensayo No</u>	<u>Densidad</u>	<u>M.I.</u>	<u>MFR</u>	<u>Densidad aparente g/l</u>	<u>Tamaño medio de partícula, mm</u>
1	0,927	22,0	24,4	268,8	0,584
2	0,929	24,0	23,4	280	0,584
3	0,925	0,61	27,1	268,8	0,762
4	0,931	12,0	26,7	268,8	0,598
5	0,923	1,47	28,2	249,6	1,026
6	0,919	3,41	25,9	268,8	1,397
7	0,925	2,90	24,5	280	1,498
8	0,919	3,10	24,6	259,2	1,447
9	0,929	16,0	24,1	276,8	0,584
10	0,929	15,3	24,0	265,6	0,594
11	0,928	11,5	24,1	267,2	0,629
12	0,929	20,7	24,3	276,8	0,655
13	0,929	29,2	26,1	268,8	0,523

EJEMPLOS 2 A 9

Un copolímero de etileno-buteno-1 (ejemplos 2-3) preparado como en el ejemplo 1 y copolímeros de etileno-buteno-1 de la técnica anterior (ejemplos 4 a 7) y un polietileno de alta presión y baja densidad (Union Carbide DYNH), ejemplos 8 y 9, tienen las siguientes propiedades:

Ejemplo	Resina	Indice de fusión (g/10 min.)	MFR	Densidad (g/cm ³)	M _n (10 ⁻³)	M _w /M _n	Volátiles TEA (% en peso)	Insaturación total (C=C/1000 átomos C)
2-3	copolímero de etileno buteno-1	1,7	26	0,920	33,2	3,0	0,07	0,1892
4-5	copolímero de etileno buteno-1 de la técnica anterior	0,9	65	0,919	16,2	5,5	0,52	1,2632
6-7	"	1,3	39	0,922	27,7	4,8	0,20	0,5126
8-9	polietileno de baja densidad y alta presión	2,4	50	0,918	31,2	15,6	0,21	-

Estas resinas se conforman en una película de 0,0381 mm de calibre, mediante extrusión de película por soplado empleando un extruder de 63,5 mm de diametro y una relación de longitud a diametro de 24:1. Se emplea un husillo de polietileno acoplado con un cabezal mezclador Maddock. La sección de mezclado es una sección mezcladora acanalada con las siguientes características: un diametro de 63,5 mm; canales de 76,2 mm; radio de los canales, 13,74 mm; ancho de barrera de mezclado, 6,35 mm; ancho de barrera de limpieza, 5,08 mm; y longitud de barrera de mezclado, 114,3 mm. Tambien se emplea un tamiz de malla 20/60/20 y una boquilla de extrusión de película por soplado en espiral, de 152,4 mm de diametro. La temperatura de la boquilla se establece en 204-221°C. La capacidad de producción es de 31,5 kg/hora. La altura del rodillo de presión es de

5

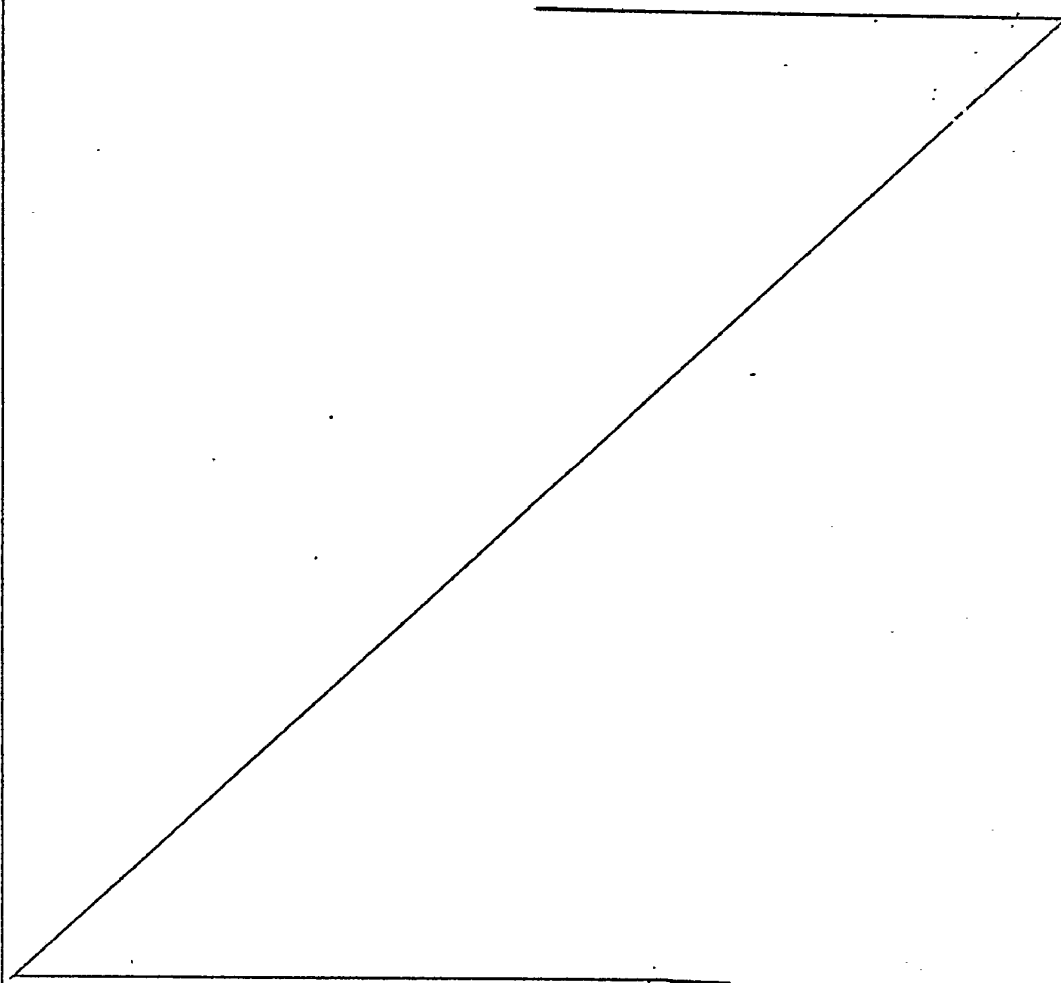
10

15

20

5. 4,5 m aproximadamente. El enfriamiento se efectua con un anillo de aire de tipo Venturi. Todas las películas fueron preparadas con una relación de inflado de 2:1 (relación de la circunferencia de la burbuja a la circunferencia de la boquilla, BUR de aquí en adelante).

10 El huelgo de la boquilla de extrusión, la temperatura de combinación y la presión en el cabezal mezclador son los indicados en la tabla I. Se midieron las siguientes propiedades de la película producida: resistencia a la perforación, desgarró Elmendorf, resistencia a la tracción, alargamiento, límite elástico, impacto traccional y fractura en fusión, obteniéndose los resultados ofrecidos en la tabla I.



T A B L A I

Ejem- plo	Huelgo boquilla (mm)	Temp. combina- ción (°C)	Presión en cabezal mezclador (kg/cm ²)	Resisten- cia a la perfora- ción (kg/mm)	Desgarro Elmendorf Tear (gms/mm)		Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		Alargamien- to (%)		Limite elás- tico (kg/cm ²)		Impacto fraccional (kg-m/cm ³)		Fractura en fusión
					MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	
2	0,762	235	317	279,6	3780	10197	292	239	638	710	107	105	6,38	10,80	SI
3	1,549	224	228	276,1	3504	12835	348	264	632	754	115	121	3,66	3,88	No
4	0,762	227	340	208,8	906	15355	297	224	518	720	164	102	4,08	4,29	No
5	1,549	227	242	208,8	788	21811	274	211	478	696	165	105	4,30	3,27	No
6	0,762	244	358	111,5	2048	14016	351	230	540	660	134	145	8,66	10,44	Ligera
7	1,549	235	305	136,2	1497	17756	393	231	496	666	110	110	5,77	6,62	Ligera
8	0,762	211	123	162,8	6733	4174	236	191	368	584	90	90	3,87	4,10	No
9	1,549	211	95	189,3	12953	2993	273	187	220	602	91	91	3,84	4,59	No

T A B L A

I

<u>Ejem plo</u>	<u>Huelgo boquilla (mm)</u>	<u>Temp. combina- ción (°C)</u>	<u>Presión en cabezal mezclador (kg/cm²)</u>	<u>Resisten- cia a la perfora- ción (kg/mm)</u>	<u>Desgarro Elmendorf Tear (gms/mm)</u>		<u>Resis- la tr: MD</u>
					<u>MD</u>	<u>TD</u>	
2	0,762	235	317	279,6	3780	10197	292
3	1,549	224	228	276,1	3504	12835	348
4	0,762	227	340	208,8	906	15355	297
5	1,549	227	242	208,8	788	21811	274
6	0,762	244	358	111,5	2048	14016	351
7	1,549	235	305	136,2	1497	17756	393
8	0,762	211	123	162,8	6733	4174	236
9	1,549	211	95	189,3	12953	2993	273

I

Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		Alargamiento (%)		Límite elástico (kg/cm ²)		Impacto fraccional (kg-m/cm ³)		Fractura en fusión
MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	
292	239	638	710	107	105	6,38	10,80	Si
348	264	632	754	115	121	3,66	3,88	No
297	224	518	720	164	102	4,08	4,29	No
274	211	478	696	165	105	4,30	3,27	No
351	230	540	660	134	145	8,66	10,44	Ligera
393	231	496	666	110	110	5,77	6,62	Ligera
236	191	368	584	90	90	3,87	4,10	No
273	187	220	602	91	91	3,84	4,59	No

La Tabla I compara el rendimiento de extrusión con amplio huelgo de boquilla de tres copolímeros de etileno-buteno-1 de índice de fusión 1,7, densidad 0,920; índice de fusión 0,9, densidad 0,919; e índice de fusión 1,3, densidad 0,922 (ejemplos 2 a 7) con una resina de polietileno de baja densidad, alta presión, de reactor tubular, de larga cadena ramificada, de índice de fusión 2,4, densidad 0,918 (ejemplos 8 y 9). El aumento del huelgo de la boquilla de 0,762 a 1,549 mm reduce la presión de cabeza de 89,25 kg/cm² para los copolímeros de etileno-buteno-1 de estrecha distribución de peso molecular (ejemplos 2 y 3) mientras que solo en 28 kg/cm² para la resina de control de polietileno de baja densidad y alta presión (ejemplos 8 y 9). La abertura del huelgo de la boquilla a temperatura de fusión constante y régimen de producción también constante, se traduce en un menor esfuerzo constante en la boquilla de extrusión. Para las condiciones de extrusión aquí empleadas, el incremento del huelgo de la boquilla de 0,762 a 1,549 mm elimina la fractura en fundido de los ejemplos 2 y 3. Dicho de otro modo, el umbral de régimen de producción para la fractura en fusión se eleva practicando la extrusión de película con un amplio huelgo de boquilla.

Un elemento clave de la presente invención se ilustra por los datos de las propiedades de la película de la Tabla I. Para un calibre de película y una relación de inflado constantes, la extrusión de la película con amplio huelgo de boquilla significa un estirado que esencialmente se duplica de 10 a 20 a medida que el huelgo de la boquilla aumenta desde 0,762 a 1,549 mm. Este mayor estirado tiene un efecto muy pronunciado sobre las propiedades mecánicas de la película de polietileno de baja densidad y alta presión (ejemplos 8 y 9).

La resistencia al desgarro MD Elmendorf aumenta mientras disminuye la resistencia TD. La resistencia a la tracción muestra esta misma tendencia. Sin embargo, el alargamiento en el punto de rotura parece disminuir mientras aumenta el alargamiento TD. Los copolímeros de etileno-buteno-1 exhiben el comportamiento opuesto. Los copolímeros de la técnica anterior (ejemplos 4-7) muestran resistencias al desgarro MD Elmendorf muy bajas. Las películas de copolímero de etileno-buteno-1 de la técnica anterior son también percibidas como "cortantes" en la dirección MD. La extrusión con amplio huelgo de boquilla agrava además este problema. Se observa que la resistencia al desgarro TD aumenta a medida que le hace el estirado. El copolímero de etileno-buteno-1 de estrecha distribución del peso molecular de los ejemplos 2 y 3 es único ya que la resistencia al desgarro MD Elmendorf permanece a un nivel respetable incluso cuando se estruye a través de un amplio huelgo de boquilla. No es "cortante". La resistencia a la tracción de esta resina aumenta tanto en la dirección MD como en la dirección TD a medida que aumenta el estirado. El alargamiento MD muestra poca respuesta al aumento del estirado, (supera el 630% para un huelgo de boquilla de 1,549 mm). El alargamiento TD aumenta. La resistencia a la perforación de estas películas es excepcional.

EJEMPLOS 10 a 18

Los copolímeros de etileno-buteno-1 (ejemplos 10 a 17) preparados como en el ejemplo 1 y una resina de polietileno de baja densidad y alta presión disponible en el comercio (Union Carbide DFDA-0154), ejemplo 18, tienen las siguientes propiedades:

Ejem- plo	Resina	Indice fusión (g/10min)	MFR	Densi- dad (g/cm ³)	Mn (x10 ⁻³)	M _w / M _n	Volá- tiles TEA (% en peso)	Insatu- ración total C-C/ 10000 átomos
10-11	copolí- mero de etileno- buteno-1	4,7	26,1	0,923	24,8	3,3	0,07	-
12-15	copolí- mero de etileno- buteno-1	3,6	24,8	0,922	27,5	3,1	0,06	0,1826
16-17	copolíme- ro de etileno- buteno-1	3,0	25,2	0,920	28,0	3,1	0,10	-
18	polieti- leno de baja den- sidad y alta presión	4,7	65	0,922	-	-	-	-

Estas resinas se conforman a película de un cali-
bre mostrado en la Tabla II, empleando un extruder con un
diámetro de 38,1 mm y con una relación L/D de 18:1, equipado
con una boquilla de extrusión de película por soplado, de pa-
sador en espiral, de 76,2 mm. El huelgo de la boquilla se es-
tablece en 1,27 mm. El relleno de tamiz es de malla 20/60/20.
El regimen de producción es de aproximadamente 12,15 kg/hora.
En los ejemplos 10 a 17 se emplea una relación de inflado de
3:1 (BUR), mientras que en el ejemplo 18 se emplea un BUR de
2:1. Las temperaturas de combinación son las indicadas en la
Tabla II. Igualmente, en la Tabla II se indican el calibre y
estirado de película, así como las siguientes propiedades de
la misma: evaluación de la película, turbidez, brillo a 45°,

resistencia a la perforación, desgarro Elmendorf, resistencia a la tracción, alargamiento, impacto traccional y módulo secante.

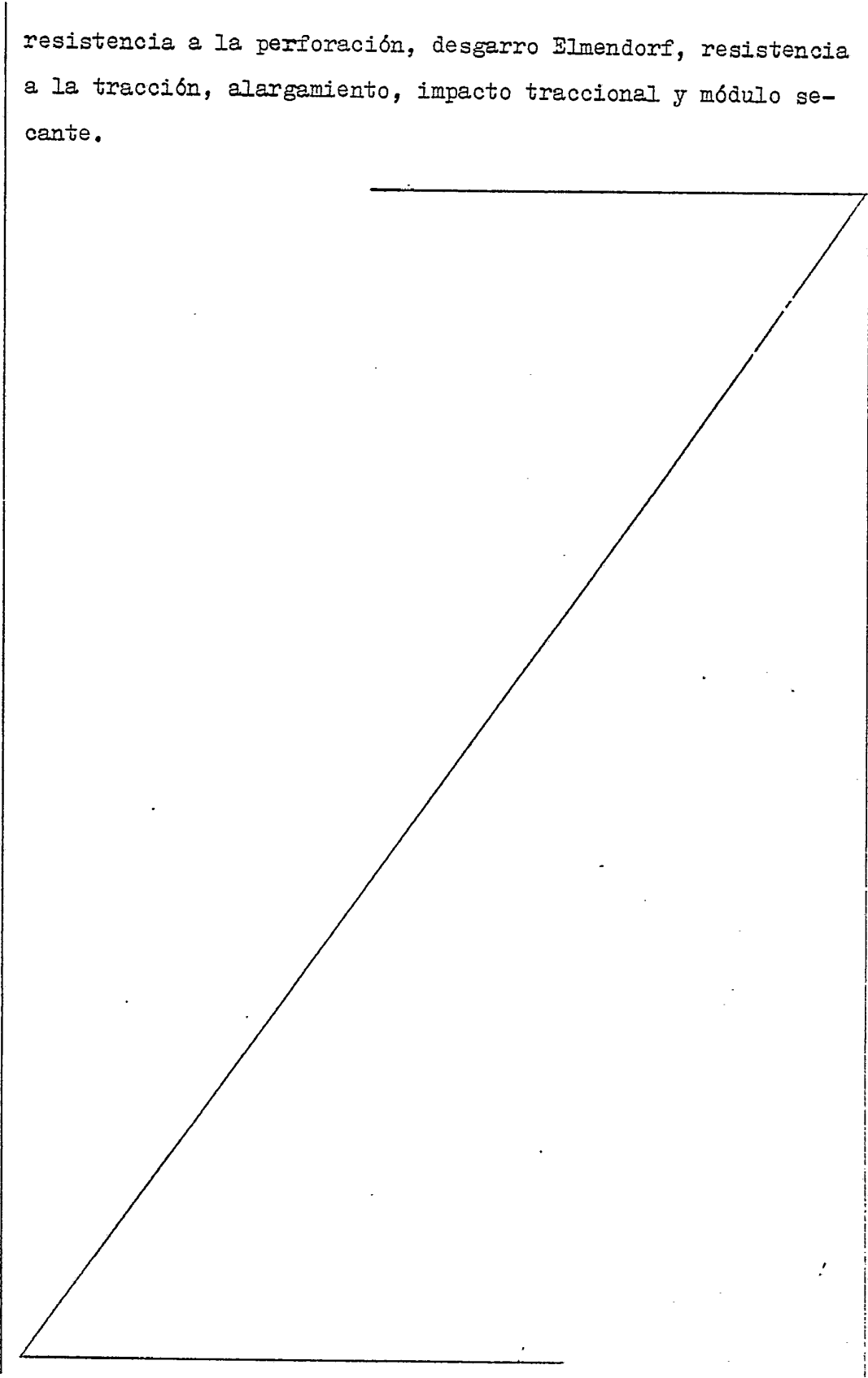


TABLA II

Ejemplo	Temperatura con- bición (°C)	Calibre película (mm)	Estirado	Evaluación película	Tamaño láser	Brillo 1-5*	Resistencia perforación (kg-cm/mm)	Desgarro Dimondorf (gms/mm)		Resistencia tracción (kg/cm ²)		Alargamiento (%)		Impacto frac- cional (kg-m/cm ³)		Modulo secante (kg/cm ²)	
								MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
10	193	0,005C	83	-50	8,0	54	684	1.417	22460	318	186	420	496	7,08	1,31	1940	2066
11	193	0,0127	33	-50	6,5	52	558	2.953	11811	220	165	562	628	6,68	1,80	2164	1954
12	193	0,0050	83	-50	8,5	49	720	1.890	20118	538	110	302	440	8,84	-	1653	2045
13	193	0,0381	11	-50	10,5	60	585	3.228	9055	224	186	706	652	7,20	2,68	2101	2542
14	193	0,0127	33	-50	11,0	46	594	3.740	15354	254	197	528	674	9,08	2,60	2185	2745
15	193	0,0089	67	-50	7,3	49	643,5	1.968	21653	318	172	376	600	9,52	3,45	1793	2479
16	193	0,0381	11	-50	10,1	60	450	5.945	7992	216	196	674	700	12,44	-	1848	1975
17	193	0,0127	33	-50	11,0	42	697,5	4.134	14764	282	181	552	606	10,40	3,60	1960	2199
18	196	0,0127	50	+50	5,4	64	103,5	14.291	4094	338	126	116	405	3,81	2,43	2304	3067

TABLA II

<u>Ejem- plo</u>	<u>Tempera- tura com binación (°C)</u>	<u>Calibre película (mm)</u>	<u>Estirado</u>	<u>Evalua- ción película</u>	<u>Tur- bidez</u>	<u>Brillo 45°</u>	<u>Resistencia perforación (kg-cm/mm)</u>	<u>Desg Elme (gms MD)</u>
10	193	0,0050	83	-50	8,0	54	684	1.417
11	193	0,0127	33	-50	8,6	52	558	2.953
12	193	0,0050	83	-50	8,5	49	720	1.890
13	193	0,0381	11	-50	10,9	60	585	3.228
14	193	0,0127	33	-50	11,0	46	594	3.740
15	193	0,0089	67	-50	7,3	49	643,5	1.968
16	193	0,0381	11	-50	10,1	60	450	5.945
17	193	0,0127	33	-50	11,0	42	697,5	4.134
18	196	0,0127	50	+50	5,4	64	103,5	14.291

Desgarro Elmendorf (gms/mm)		Resistencia tracción (kg/cm ²)		Alargamiento (%)		Impacto fraccional ³ (kg-m/cm ³)		Modulo secante (kg/cm ²)	
MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
1.417	22480	318	186	420	496	7,08	1,31	1940	2066
2.953	11811	220	165	562	628	6,68	1,80	2164	1954
1.890	20118	538	110	302	440	8,84	-	1653	2045
3.228	9055	224	186	708	652	7,20	2,68	2101	2542
3.740	15354	254	197	528	674	9,08	2,60	2185	2745
1.968	21653	318	172	376	600	9,52	3,45	1793	2479
5.945	7992	216	196	674	700	12,44	-	1848	1975
4.134	14764	282	181	552	606	10,40	3,60	1960	2199
14.291	4094	338	126	116	405	3,81	2,43	2304	3067

Los datos de la Tabla II ilustran que las películas de calibre muy fino pueden prepararse fácilmente a partir de los copolímeros de etileno-hidrocarburo empleados en la presente invención.

5 Estos copolímeros de etileno-hidrocarburo pueden soportar deformaciones por alargamiento muy elevadas sin fracturar el extruido. Las películas de calibre muy fino se extruyen a partir de resina altamente contaminada (evaluación de película-50). La extrusión de película por soplado de estas películas está libre de inconvenientes. Los orificios por soplado no son iniciados por geles.

10

 Además, estas películas retienen propiedades atractivas. Los valores de la resistencia a la perforación son muy elevados. Los valores de alargamiento en el punto de rotura permanecen en un valor superior al 300% incluso con estirados muy elevados. Los copolímeros de etileno-hidrocarburo de elevado índice de fusión retienen incluso mayores alargamientos para estos altos estirados. La resistencia al impacto traccional de estos materiales supera a la resistencia del polietileno de baja densidad y alta presión. La resistencia al desgarro Elmendorf disminuye en la dirección MD mientras que aumenta en la dirección MD a medida que se eleva el estirado. La medición de la resistencia al desgarro Elmendorf de películas de calibre muy fino es difícil. Deberá observarse que incluso la película de calibre extrafino no es percibida como "cortante".

15

20

25

 La reología extensional única de reblandecimiento por deformación de los copolímeros de etileno-hidrocarburo empleados en esta invención permite preparar películas de calibre muy fino con un estirado muy elevado. La película de estirado mayor comienza a desarrollar niveles evidentemente ele-

30

vados de orientación y exhibe propiedades de película sin equi-
librar, pero en general, la propiedad en la dirección menor
permanece en un nivel, suficientemente alto, de manera que la
película fina retiene aún una utilidad comercial global.

5

EJEMPLOS 19 a 25

Un copolímero de etileno-buteno-1 preparado como en
el ejemplo 1, que tiene un índice de fusión de 2 y una densi-
dad de 0,922 se mezcla con cada una de dos resinas de polieti-
leno de baja densidad y alta presión disponibles en el comer-
cio, resina A (Union Carbide DYNH, índice de fusión 2,4, den-
sidad 0,918) y resina B (Union Carbide DYNK, índice de fusión
10 0,2, densidad 0,920) en un mezclador Banbury a unos 140°C.

La resinas mezcladas se exhiben para formar una pe-
lícula de 0,0381 mm de calibre empleando un extruder de 38,1 mm
de diámetro y con una relación L/C de 18/1, equipado con una
15 boquilla de extrusión de película por soplado, de pasador en
espiral, de 76,2 mm de diámetro. El huelgo de la boquilla se
establece en 1,27 mm. El relleno tamiz mide malla 20/60/20.
El regimen de producción es de 8,1 kg/hora. Se emplea una re-
lación de inflado de 2:1. La altura de la línea de solidifica-
ción se mantiene en aproximadamente 178-228,6 mm.

20

La resina de polietileno de baja densidad y alta
presión y su concentración, se ofrecen en la Tabla III. Se mi-
dieron las siguientes propiedades de la película: turbidez,
brillo a 45°, resistencia a la perforación, desgarró Elmendorf,
25 resistencia a la tracción, alargamiento, impacto traccional y
módulo secante, tal y como se indica en la Tabla III.

Como se ha indicado anteriormente, las fusiones po-
liméricas de reblandecimiento por deformación son percibidas
como teniendo una baja resistencia a la fusión. Esto, a su vez,

5 puede conducir a una pobre "estabilidad de burbuja" en el proceso de extrusión de película tubular por soplado, en el caso de que las temperaturas sean demasiado elevadas o si el índice de fusión de la resina es demasiado alto. La adición de pequeñas cantidades de polietileno de baja densidad y alta presión (que endurece por deformación durante el alargamiento de la fusión) puede realzar la "estabilidad de burbuja" y conducir además a una película con un balance o equilibrio mejorado de propiedades.

10 El ejemplo 19 muestra el perfil de propiedades de una película de copolímero de etileno-buteno-1 de estrecha distribución de peso molecular, sin modificar, es decir sin aditivos, de índice de fusión 2, densidad 0,922. Los ejemplos 19 a 24 ilustran el efecto que tiene, sobre las propiedades de la 15 película, añadir de 1 a 20% en peso de una resina de polietileno de baja densidad de larga ramificación de cadena, de alta presión, con un índice de fusión de 2,4 y una densidad de 0,918. Los ejemplos 25 a 28 muestran el efecto que tiene, sobre las 20 propiedades de la película, el añadir de 1 a 20% en peso de una resina de larga ramificación de cadena, de alta presión, de índice de fusión 0,2 y densidad 0,920.

Se observará que la adición de cantidades menores de las resinas de polietileno de baja densidad y alta presión aumentan las propiedades del copolímero de etileno-buteno-1. 25 Las propiedades ópticas, turbidez y brillo, de la película muestran una mejora sinérgica a través de la adición de 1-20% en peso de la resina de alta presión y con un índice de fusión de 2,4. Con la resina de alta presión y de un índice de fusión de 0,2, las propiedades ópticas mejoran hasta una adición de 10% 30 en peso. Los datos de las propiedades mecánicas muestran una

5 resistencia al desgarro MD Elmendorf que aumenta a bajas con-
centraciones de adiciones de polietileno de baja densidad y
alta presión para disminuir entonces. La resistencia al desga-
rro TD aumenta generalmente a través de la adición. La resis-
tencia a la tracción de la película muestra un sinergismo
inesperado con la adición de la resina de polietileno de ba-
ja densidad y alta presión de índice de fusión 2,4. Los valo-
res de alargamiento, MD y TD, para las películas permanecen
por encima del 600%. La resistencia al impacto traccional pa-
rece llegar a estar más equilibrada con la adición de pequeñas
10 concentraciones de polietileno de baja densidad y alta presión.

La resistencia al impacto traccional MD disminuye
generalmente mientras aumentan los valores TD. Este efecto se
mantiene hasta 5% en peso de adición con ambas resinas de baja
15 densidad y alta presión.

Los valores del módulo secante tienen también un
aumento sinérgico con la adición de cantidades menores de
polietileno de baja densidad y alta presión.

TABLA III

Mezclas de polietileno de etileno-hidrocarburo/polietileno de baja densidad y alta presión.

Ejemplo	Resina de polietileno de baja densidad (% en peso)		Tipo	Impresión (%)	Brillo (%)	Resistencia a la perforación (kg-cm/mm)	Desgarro Elmendorf (gm/mm)		Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		Alargamiento (%)		Impacto fraccional (kg-cm/cm ²)		Módulo secante, kg/cm ²	
	A	B					MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
19	A	0	14,2	46	571,5	2638	9528	269	232	694	750	14,33	2,26	2311	2381	
20	A	1	14,8	44	679,5	4173	9213	274	323	688	770	13,45	6,19	2248	2668	
21	A	5	5,3	61	747,0	5386	9961	303	269	676	742	13,01	6,51	2318	2416	
22	A	10	8,2	63	850,5	1339	13819	334	253	646	752	10,60	5,08	2353	2640	
23	A	20	7,2	71	846,0	1299	13543	330	257	630	682	4,48	4,32	2361	2850	
24	A	100	8,2	55	306,0	10315	3346	197	143	196	522	4,21	6,60	1541	1646	
25	B	1	14,5	48	733,5	3228	6779	257	252	688	774	11,92	6,59	2521	2710	
26	B	5	10,3	58	630,0	3386	9409	257	236	700	730	9,24	6,80	2409	3214	
27	B	10	7,9	62	751,5	1969	14409	277	211	646	738	6,41	4,52	2374	2767	
28	B	20	8,2	56	711,0	2441	11142	269	232	636	682	4,67	6,73	2423	2889	

TABLA III

Mezclas de copolímero de etileno-hidrocarburo/polietileno de

Ejemplo	Resina de polietileno de baja densidad (% en peso)		Turbi- dez (%)	Brillo 45°	Resistencia a la perforación (kg-cm/mm)	Desgarro Elmendorf (gm/mm)		Res: la (kg MD
	Tipo					MD	TD	
19	A	0	14,2	46	571,5	2638	9528	269
20	A	1	14,8	44	679,5	4173	9213	274
21	A	5	9,3	61	747,0	5386	9961	303
22	A	10	8,2	63	850,5	1339	13819	334
23	A	20	7,1	71	846,0	1299	13543	330
24	A	100	8,1	55	306,0	10315	3346	197
25	B	1	12,5	48	733,5	3228	8779	257
26	B	5	10,3	58	630,0	3386	9409	257
27	B	10	7,9	62	751,5	1969	14409	277
28	B	20	8,2	56	711,0	2441	11142	269

de baja densidad y alta presión.

Resistencia a la tracción (kg/cm ²)		Alargamiento (%)		Impacto fraccional (kg-m/cm ³)		Módulo secante, kg/cm ²	
MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
269	232	694	750	14,33	2,26	2311	2381
274	323	688	770	13,45	6,19	2248	2668
303	269	676	742	13,01	6,51	2318	2416
334	253	646	752	10,60	5,08	2353	2640
330	257	630	582	4,48	4,32	2381	2850
197	143	196	522	4,21	6,60	1541	1646
257	252	688	774	11,92	6,59	2521	2710
257	236	700	730	9,24	6,80	2409	3214
277	211	646	738	6,41	4,52	2374	2787
269	232	636	682	4,67	6,73	2423	2889

EJEMPLOS 29 - 34

Copolímeros de etileno-buteno-1 (Ejemplos 29 y 30) preparados como en el ejemplo 1 y copolímero de etileno-buteno-1 de la técnica anterior (Ejemplos 31 y 32) y una resina de polietileno de baja densidad y alta presión (Union Carbide DYNH), ejemplos 33 y 34, con los valores de índice de fusión, MFR y densidad indicados en la Tabla IV, se extruyen a una película de 0,0381 mm de calibre empleando un extruder de 63,5 mm de diámetro con una relación L/D de 24/1 acoplado con una boquilla de extrusión de película por soplado, depasador en espiral, de 152,4 mm de diámetro. Se emplea un relleno de tamiz de malla 20/60/20. El régimen de producción es de aproximadamente 31,5 kg/hora. La temperatura de la boquilla se fija en 204°C para los ejemplos 29, 30, 33 y 34; 221°C para los ejemplos 31 y 32. La relación de inflado es de 2:1.

Las mediciones de la contracción se efectúan empleando un analizador mecánico térmico (TMA) Perkin Elmer modelo TMS-1. Este instrumento utiliza un transformador diferencial variable lineal para medir cambios muy pequeños en la longitud de la muestra. Se monta una muestra de 1,58 mm x 4,76 mm y se coloca alrededor de la muestra un horno a una temperatura preseleccionada. La longitud de la muestra puede seguirse como una función del tiempo. La muestra se deja alcanzar una dimensión constante en el horno de la muestra y se extrae entonces y se deja enfriar a temperatura ambiente. La contracción se registra después del ciclo de calentamiento y enfriamiento. En la Tabla IV, se registran los valores de contracción MD para varias muestras de película a dos temperaturas de horno.

Los datos de la Tabla IV muestran que el copolímero de etileno-buteno-1 de estrecha distribución de peso molecular

5

con índice de fusión 1,7 y densidad 0,922, prácticamente no exhibe contracción alguna a 117°C, incluso cuando se extruye empleando un huelgo de boquilla de 1,55 mm. El copolímero de la técnica anterior exhibe una ligera contracción a 105°C. Esta contracción aumenta a 117°C. La resina de polietileno de baja densidad y alta presión muestra una ligera contracción a 105°C cuando se extruye a través de un huelgo de boquilla de 0,762 mm. Esta contracción aumenta significativamente cuando se emplea un huelgo de boquilla de 1,55 mm.

TABLA IV

Características de contracción (TMA)

<u>Ejem- plo</u>	<u>Resina</u>	<u>Índice fusión (g/10 min)</u>	<u>MFR</u>	<u>Densidad (g/cm³)</u>	<u>Huelgo boquilla (mm)</u>	<u>Contracción pe- lícula MD</u>	
						<u>105°C</u>	<u>117°C</u>
29	copolí- mero de etileno- buteno-1	1,7	26	0,922	0,762	0	0
30	"	"	"	"	1,55	0	0
31	copolíme- ro de etileno- buteno-1	1,3	39	0,922	0,762	0	0,5
32	"	"	"	"	1,55	1,8	4,5
33	polieti- leno de baja den- sidad y alta pre- sión	2,4	50	0,918	0,762	0,8	-
34	"	"	"	"	1,55	7,0	-

EJEMPLOS 35 a 45

Un copolímero de etileno-buteno-1, la resina base para los ejemplos 35 a 41, preparado como en el ejemplo 1, y un copolímero de etileno-buteno-1 de la técnica anterior (Ejemplos 42 y 43) y un polietileno de baja densidad y alta presión (Union Carbide DYNH), Ejemplos 44 y 45, teniendo dichas resinas en los valores de índice de fusión, MFR y densidad indicados en la Tabla V, se extruyen a una película de 0,0381 mm de calibre. Igualmente, los copolímeros de los ejemplos 36 a 39 se mezclan con polietileno de baja densidad y alta presión (Union Carbide DYNH índice de fusión 2,4, MFR 50 y densidad 0,918 g/cm³), resina C, en las cantidades mostradas en la Tabla V mientras el copolímero del ejemplo 41 se mezcla con polietileno de baja densidad y alta presión (Union Carbide DFD-0600, índice de fusión 0,7, densidad 0,922 g/cm³), resina D, en las cantidades mostradas en la Tabla V, de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos 19 a 25.

Las resinas se extruyen a película empleando un extruder de 38,1 mm de diámetro y con una relación L/D de 12/1 con una boquilla de extrusión de película por soplado, de pasador en espiral, de 76,2 mm, que tiene un huelgo como el mostrado en la Tabla V. El relleno de tamiz mide 20/60/20. La producción es de aproximadamente 12,15 kg/hora. La temperatura de la boquilla se mantiene en 204°C. La relación de soplado o inflado es de 2:1.

Las mediciones de la contracción se efectúan sobre la película de acuerdo con el siguiente procedimiento: muestras de película, cuadradas de 76,2 mm, se sumergen en un baño de aceite de temperatura controlada en 135°C durante 60 segundos, se extraen y se dejan enfriar a temperatura ambiente. El can-

bio en las dimensiones de la muestra se convierte a porcentaje de contracción, MD y TD.

5 Los datos de la Tabla V muestran que la contracción se aumenta significativamente a 135°C. Las películas de copolímero de etileno-hidrocarburo de estos ejemplos, de estrecha distribución de peso molecular, sin modificar, desarrollan todavía sin embargo menos contracción que la película de polietileno de baja densidad y alta presión o que la película de copolímero de etileno-buteno-1 de la técnica anterior. Los ejemplos 10 36 a 39 muestran que el comportamiento de contracción de las películas de copolímero de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular puede controlarse convenientemente por adición de pequeñas cantidades de polietileno de baja densidad y alta presión de larga ramificación de cadena.

15 La "única" reología extensional de ablandamiento por deformación de los copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular, empleados en esta invención, permite la producción de películas que solamente desarrollan niveles limitados de orientación. La adición de pequeñas cantidades de polietileno de baja densidad y alta presión 20 (que endurecen por deformación en la deformación extensional) permite controlar el nivel de orientación y de este modo la contracción.

TABLA V

Ejem plo	Resina base	Indice fusión (g/10 min)	MFR	Densi dad (g/cm ³)	Resina mezclada		Huelgo boquilla (mm)	Contracción (%) en baño de aceite 135°C	
					Tipo	Cantidad (% en peso)		MD	TD
35	copolí- mero de etileno- buteno-1	2,0	26	0,922	-	-	1,27	47	9
36	"	"	"	"	C	1	"	47	12
37	"	"	"	"	C	5	"	62	6
38	"	"	"	"	C	10	"	74	4
39	"	"	"	"	C	20	"	76	3
40	"	1,7	26	0,922	-	-	1,55	63	1
41	"	"	"	"	D	10	1,55	73	0
42	copolí- mero de etileno- buteno-1 (técnica anterior)	1,3	39	0,922	-	-	0,76	78	7
43	"	"	"	"	-	-	1,52	81	12
44	polietil- eno de baja den sidad y alta pre sión	2,4	50	0,918	-	-	0,76	82	17
45	"	"	"	"	-	-	1,27	83	12

Ejemplos 46 a 51

Un copolímero de etileno-buteno-1 (índice de fusión 1,7 g/cm³, densidad 0,922 g/cm³, MFR 26 y volátiles TEA 0,1% en peso) preparado como en el Ejemplo 1, se extruye en un proceso de película por soplado empleando un extruder de 38,1 mm de diámetro y con una relación L/D de 18/1 equipado con una boquilla de extrusión de película por soplado, de pasador en espiral, de 76,2 mm. El relleno de tamiz mide 20/60/20 malla. La producción es de aproximadamente 12,15 kg/hora. El huelgo de boquilla es de 1,27 mm. La película se prepara con un calibre de 0,0381 mm y con una relación de inflado de 2:1. Los ejemplos 50 y 51 se extruyen empleando un extruder de 63,5 mm de diámetro y un valor L/D de 24/1 equipado con una boquilla de pasador en espiral de 152,4 mm. El relleno de tamiz mide malla 20/60/20. La producción para estas extrusiones es de aproximadamente 30,6 kg/hora. El huelgo de boquilla es de 1,55 mm. La película es de nuevo de 0,0381 mm de calibre y se prepara con una relación de inflado de 2:1.

En la Tabla VI se indican el diámetro de la boquilla, el huelgo de la boquilla y las temperaturas de combinación. La producción así como la altura de la línea de solidificación, tiempo de residencia del extruido entre la boquilla y la línea de solidificación, parámetro de la velocidad de enfriamiento, turbidez de la película, brillo a 60° y brillo a 45°, se muestran en la Tabla VI.

TABLE VI

Propiedades ópticas de la película y velocidad de enfriamiento

Ejemplo	Descripción del extruder	Diámetro boquilla (mm)	Huelgo boquilla (mm)	Temperatura de combinación (°C)	Regimen producción (kg/hr)	Altura línea solidificación (mm)	Tiempo residencia extruido entre la boquilla y la línea solidificación (seg)	ψ (l)	Parámetro de velocidad de enfriamiento	Turbidez (%)	Brillo 50°	Brillo 45°
46	38,1 mm diámetro	76,2	1,27	219	12,15	330,2	4,7	27,6	20	76	35	
47	"	76,2	1,27	219	12,15	127	2,0	11,7	8,5	136	50	
48	"	76,2	1,27	227	12,15	330,2	4,7	23,9	20	73	41	
49	"	76,2	1,27	227	12,15	127	2,0	10,1	7	144	70	
50	63,5 mm diámetro	152,4	1,55	224	30,6	711,2	8,9	44,8	18,8	77	25	
51	"	152,4	1,55	224	30,6	254	3,2	16,1	11,7	129	48	

$$(1) \quad o = (LH) \cdot 29 \left[\frac{T_m - T_c}{T_m} \right]^{-1}$$

en donde se define como anteriormente

TABLA VI

Propiedades ópticas de la película y velocidad de extrusión

<u>Ejem- plo</u>	<u>Descripción del extruder</u>	<u>Diáme- tro boqui- lla (mm)</u>	<u>Huelgo boquilla (mm)</u>	<u>Tempera- tura de combina- ción (°C)</u>	<u>Regimen producción (kg/hr)</u>	<u>Altura solidi- ficación (mm)</u>
46	38,1 mm diámetro	76,2	1,27	219	12,15	330
47	"	76,2	1,27	219	12,15	127
48	"	76,2	1,27	227	12,15	330
49	"	76,2	1,27	227	12,15	127
50	63,5 mm diámetro	152,4	1,55	224	30,6	711
51	"	152,4	1,55	224	30,6	254

(1) $\sigma = (\eta) \cdot 29 \left[\frac{(T_m - T_c)}{T_m} \right]^{-1}$

en donde se define como anteriormente

de enfriamiento

<u>Altura línea solidificación (mm)</u>	<u>Tiempo residen- cia extruido entre la boqui- lla y la línea solidificación (seg)</u>	<u>$\phi(1)$ Parámetro velocidad de enfriamiento</u>	<u>Tur- bidez (%)</u>	<u>Brillo 60°</u>	<u>Brillo 45°</u>
330,2	4,7	27,6	20	76	35
127	2,0	11,7	8,5	136	50
330,2	4,7	23,9	20	73	47
127	2,0	10,1	7	144	70
711,2	8,9	44,8	18,8	77	25
254	3,2	16,1	11,7	129	48

5 La Tabla VI ilustra el efecto de la altura de la línea de solidificación, es decir velocidad de enfriamiento, sobre las propiedades ópticas de película soplada extruida a partir de un copolímero de etileno-buteno-1 de estrecha distribución de peso molecular, con un índice de fusión de 1,7 y una densidad de 0,922.

10 Los datos de la Tabla VI demuestran una característica muy única de los copolímeros de etileno-hidrocarburo de estrecha distribución de peso molecular empleados en la presente invención. Controlando la velocidad de enfriamiento, se prepara película soplada a partir de una resina base que posee propiedades ópticas de película que oscilan desde 20% de turbidez con un brillo a 45° de 41 a 7% de turbidez y un brillo a 45° de 70. Las películas de polietileno de baja densidad y alta presión y las películas de copolímeros de etileno-
15 hidrocarburo de la técnica anterior, no muestran esta sensibilidad extrema de propiedades ópticas de la película a la velocidad de enfriamiento, es decir, altura de la línea de solidificación.

20 Los copolímeros de etileno-hidrocarburo empleados en la presente invención son una distribución de ramificación de cadena corta que es muy amplia. Estos materiales pueden desarrollar grandes esferulitas durante el enfriamiento, mucho mayores que las desarrolladas con las resinas de polietileno de baja densidad y alta presión de similar índice de fusión y densidad. Se ha encontrado que controlando cuidadosamente la velocidad de enfriamiento del extruido durante el proceso de extrusión de película por soplado, puede prepararse,
25 a partir de una resina base, una película que posee una gama muy amplia de propiedades ópticas.
30

EJEMPLOS 52 a 54

Un copolímero de etileno-buteno-1 (índice de fusión 1,7 g/cm³ y densidad 0,920 g/cm³) preparado como en el ejemplo 1, se extruye según un proceso de película soplada empleando un extruder de 63,5 mm de diámetro, con una relación L/D de 18/1, equipado con una boquilla de extrusión de película por soplado, de pasador en espiral, de 152,4 mm. El tornillo de extrusión tiene una sección de alimentación de 317,5 mm, una sección de transición de 190,5 mm, una sección de dosificación de 508 mm y una sección de mezclado de 127 mm. La sección de mezclado es una sección acanalada con las siguientes características: un diámetro de 63,5 mm; canales de 76,2 mm; radio de canales de 13,74 mm; ancho de la barrera de mezclado 6,35 mm; ancho de la barrera de limpieza 5,08 mm; y una longitud de barrera de mezclado de 114,3 mm. El vacío en el cilindro se llena con un tapón de 63,39 mm de diámetro, 279,4 mm de longitud que contiene un mezclador estático de 228,6 mm de longitud y 25,4 mm de diámetro. El relleno de tamiz mide 20/60/20 mallas. La producción es de aproximadamente 27 kg/hora. El huelgo de boquilla es 1,52 mm. La película se prepara con un calibre de 0,0381 mm y una relación de inflado de 2:1. En el ejemplo 53, se añaden 2,5 partes por millón (ppm) de pigmento verde de ftalocianina a dicho copolímero por vía de un concentrado de baja densidad y alta presión (1/4% concentrado). En el ejemplo 54, se añaden 15 ppm de pigmento verde de ftalocianina a dicho copolímero por vía de un concentrado de baja densidad y alta presión (1,5% concentrado). El concentrado está compuesto de 99,9% en peso de un polietileno de baja densidad y alta presión (Union Carbide DYNH) y 0,1% en peso de pigmento verde de ftalocianina y se prepara por combinación en

5

caliente. Este concentrado se mezcla entonces en seco con la resina de copolímero granulada y se extruye a una película. Tal y como se indica en la Tabla III, hasta 1,5% del polietileno de baja densidad y alta presión en dicho copolímero de etileno-buteno-1, deberá tener un efecto negligible sobre las propiedades ópticas de la película.

En la Tabla VII se ofrecen la altura de la línea de solidificación, el brillo a 45° y la turbidez de la película.

TABLA VII

Efectos de nucleación heterogenea sobre las propiedades ópticas de la película.

<u>Ejemplo</u>	<u>Altura línea solidificación (mm)</u>	<u>Brillo 45°</u>	<u>Turbidez</u>
52	457,2	35-40	25-30
53	457,2	40-45	18
54	457,2	50	12,5

EJEMPLOS 55-56

10

Se mide el tamaño de esferulitas de un copolímero de etileno-buteno-1 de índice de fusión 1,5 g/cm³ y densidad 0,921 g/cm³, preparado como en el ejemplo 1. En el ejemplo 56, se mide el tamaño de esferulitas de dicho copolímero de etileno-buteno-1 al cual se añaden, por combinación en caliente, 2,5 ppm de pigmento de ftalocianina.

15

El tamaño de esferulita se determina como sigue: se toman fotomicrografías de esferulitas con un microscopio de

5 luz polarizante a 450 X. Se empareda una pequeña cantidad de resina entre una platina de vidrio y cristal recubierto y se calienta en un calentador de platinas a 200-220°C durante unos 20 segundos. Durante este tiempo, se aplica presión suficiente a la resina fundida para preparar una película de aproximadamente 10 micras de espesor. La platina se separa y se enfria rápidamente bajo presión, Se estima que la muestra se enfria desde 210°C a 50°C en 3-5 segundos. Los resultados se ofrecen en la siguiente Tabla VIII.

TABLA VIII

Efectos de la nucleación heterogenea sobre el tamaño de esferulitas.

<u>Ejemplo</u>	<u>Tamaño esferulitas (micras)</u>
55	5-10
56	~ 1

10

EJEMPLO 57

15

20

Un copolímero de etileno-buteno-1. (índice de fusión 0,5-0,6, densidad 0,921-0,925 g/cm³, MFR 26 aproximadamente) preparado como en el ejemplo 1, se extruye en un proceso de película soplada empleando un extruder de 38,1 mm de diámetro, con una relación L/D de 18/1, equipado con una boquilla de extrusión de película soplada, de pasador en espiral, de 76,2 mm. El relleno de tamiz mide 20/60/20 mallas. La producción es de aproximadamente 12,5 kg/hora. La película se prepara con un calibre de 0,0381 mm y con una relación de inflado de 2:1. La extrusión inicial emplea un huelgo de boquilla de 0,762 mm. La temperatura de la boquilla es de 204°C.

Los datos de la caída de dardo, tal y como se mide

de acuerdo con el procedimiento de ensayo ASTM 1709 y normalizado por el calibre de película, se trazan contra el índice de fusión de la resina en la figura 5. Los datos exhiben un máximo pronunciado en un índice de fusión de 1,5 aproximadamente. Este máximo es causado por los fenómenos de fractura en fundido. Empleando las condiciones de extrusión de película soplada anteriormente indicadas, las resinas de copolímero de etileno/buteno de la presente invención fracturan en fundido cuando su índice de fusión es inferior a 1,5 aproximadamente. Las distorsiones reológicamente inducidas de la superficie de la película causadas por este fenómeno, actúan como puntos de concentración de tensión durante el ensayo de las propiedades finales. Actúan como fallas macroscópicas que inician la rotura prematura de la película. Cuando la extrusión de película soplada descrita anteriormente se efectúa utilizando un huelgo de boquilla de 1,27 mm, no se observa la fractura en fundido para las resinas de índice de fusión inferior a 1,5 aproximadamente. Los datos de caída de dardo normalizados por el calibre no exhiben un máximo de propiedades como se muestra en la figura 5. La extrusión con un amplio huelgo de boquilla elimina la fractura en fundido y aumenta significativamente la resistencia a la caída de dardo de los copolímeros de etileno-buteno-1 de bajo índice de fusión así extruidos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de película esencialmente libre de fracturas por fusión, a partir de un copolímero fundido de etileno-hidrocarburo con una estrecha distribución de peso molecular, caracterizado porque comprende de extruir dicho copolímero a través de una boquilla de extrusión que tiene un huelgo superior a 1,27 mm aproximadamente.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la película se forma por moldeo mediante soplado.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho polímero es uno que exhibe un endurecimiento por deformación mínimo bajo esfuerzos de alargamiento.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se extruye una mezcla que comprende:

20 (a) 1 a 20% en peso aproximadamente de polietileno de baja densidad y alta presión, con un índice de fusión de 0,2 a 5 aproximadamente; y

(b) 99 a 80% en peso aproximadamente de copolímero de etileno-hidrocarburo con una densidad de $\geq 0,915$ a $\leq 0,940$ aproximadamente.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque se enfría el extruido que sale de la boquilla de extrusión para ajustar con ello la altura de la línea de solidificación y de este modo las propiedades ópticas.

30 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, caracterizado porque la extrusión se lleva a cabo de

acuerdo con las siguientes relaciones:

$$\text{brillo especular } 45^\circ = 336,4 \phi^{-0,664}$$

ϕ es un parámetro de la velocidad de enfriamiento

$$\phi = \tau (MI)^{0,29} \left[\frac{(T_m - T_c)}{T_m} \right]^{-1}$$

5 en donde T_c = Temp. cristalización resina ($^\circ K$)

$$T_m = \text{temp. compuesto } (^\circ K)$$

= tiempo de residencia del extruido entre la

τ boquilla y la línea de solidificación (seg).

10 se calcula suponiendo que, para una primera aproximación, la extensión del extruido entre la boquilla y la altura de la línea de solidificación es una deformación a esfuerzo constante

$$\tau = \frac{FLH}{V_1 - V_0} \ln \frac{V_1}{V_0}$$

en donde FLH = altura línea solidificación (cm)

V_1 = velocidad lineal del rodillo de presión (cm/seg)

15 V_0 = velocidad lineal media del extruido a la salida de la boquilla (cm/seg),

V_0 se calcula como sigue:

$$V_0 = \frac{Q}{\rho_p \pi DG}$$

en donde Q = caudal de salida del extractor (gramos/seg)

20 ρ = densidad en fundido (gramos/cm³)

D = diámetro de la boquilla (cm)

G = huelgo de la boquilla (cm)

25 7.- Procedimiento para la producción de película esencialmente libre de fracturas por fusión, tal y como queda descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.


Esta Memoria consta de 87 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

31 ENE. 1900
Madrid,

UNION CARBIDE CORPORATION

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBU

En su Fianza J. Gomez Acebo



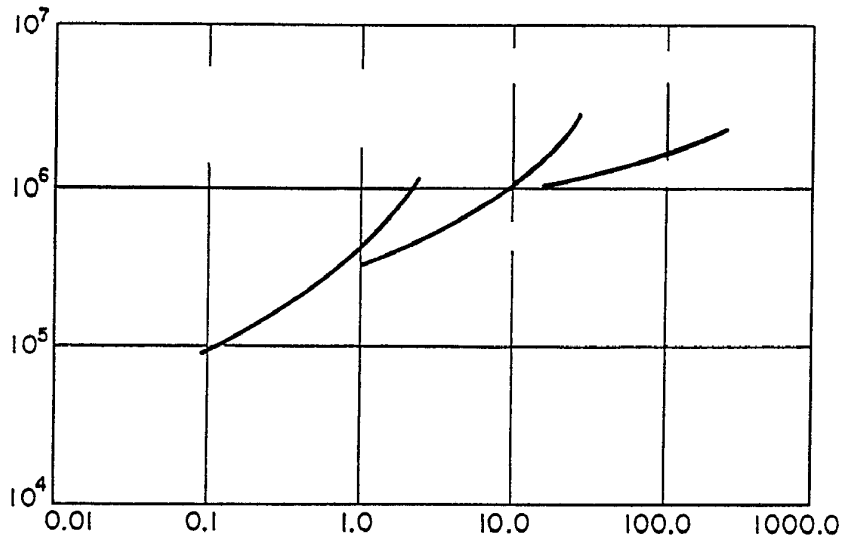


FIG.1

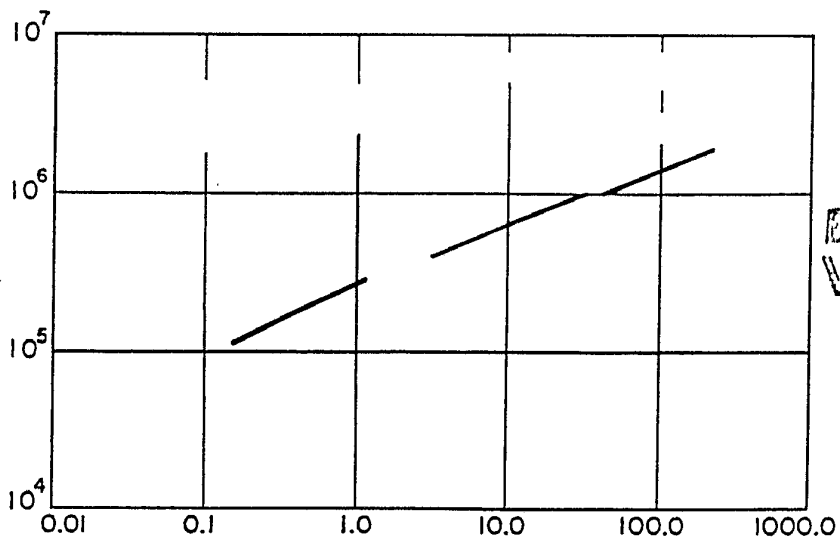


FIG.2

ES UNA
VARIABLE

1 280 1979

~~Wiley~~
~~J. M. GOMEZ ACEBO Y PONZO~~
p. p. Filmedor. J. Suarez. Diaz

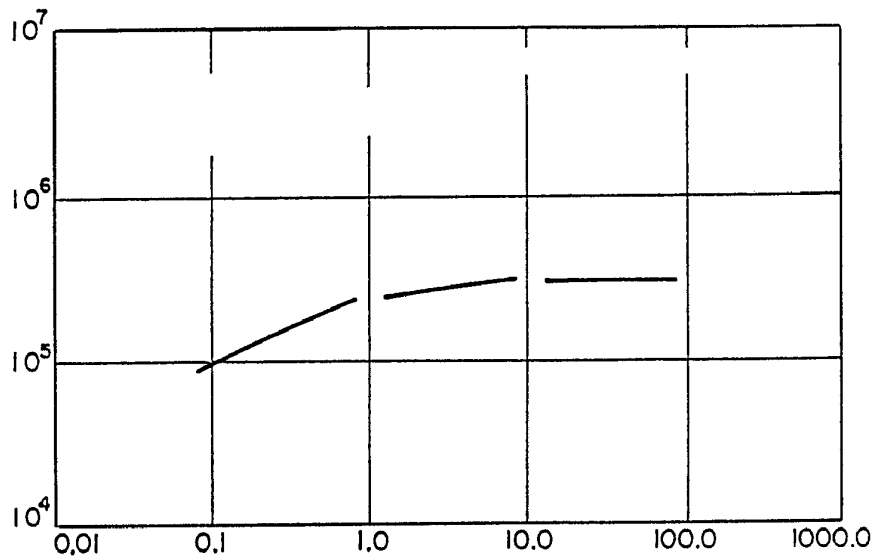


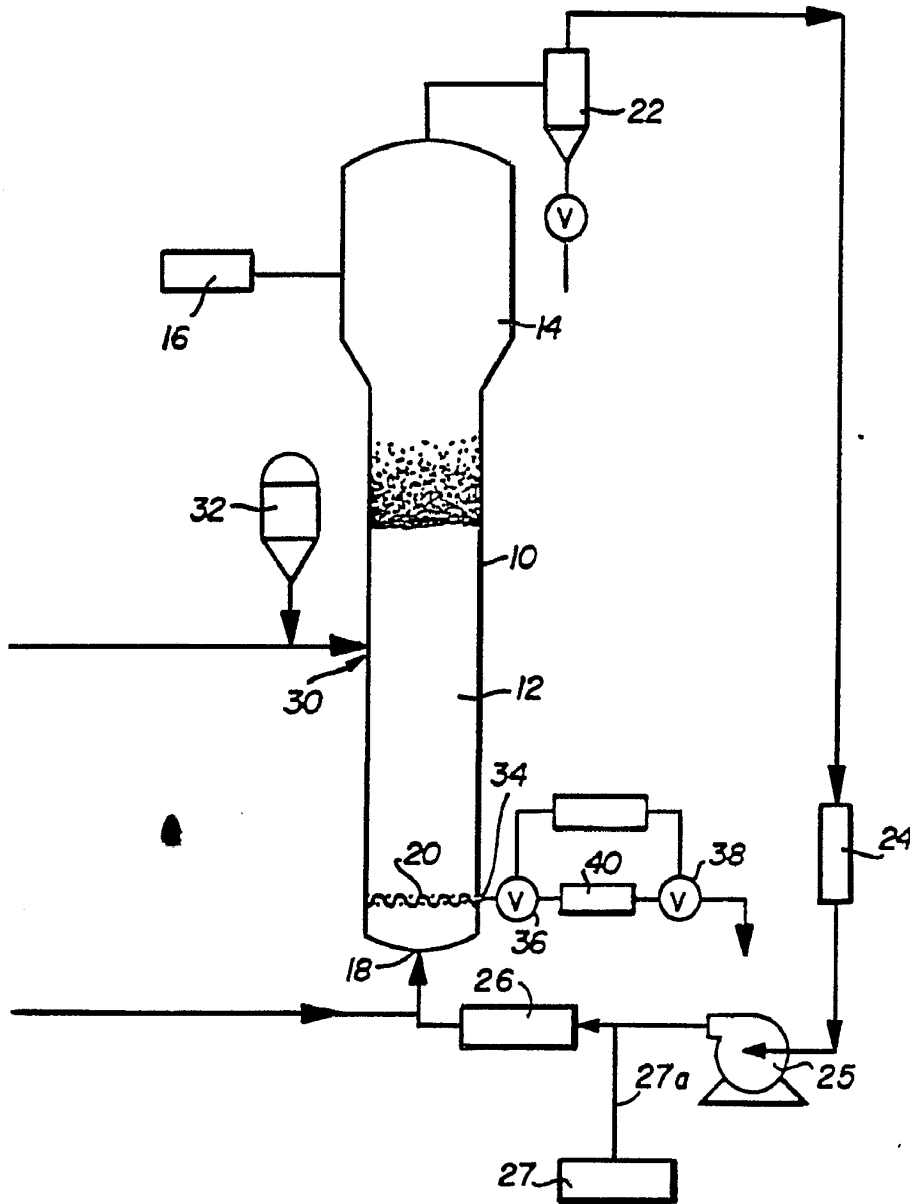
FIG.3

ESCALA
VARIABLE

1 466 1979

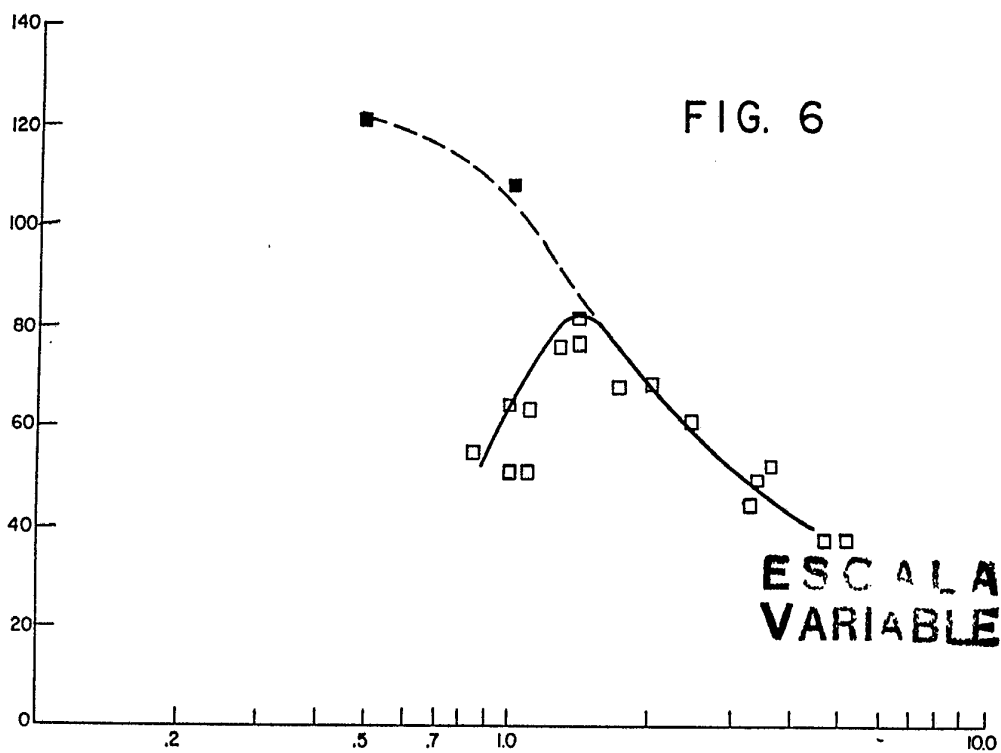
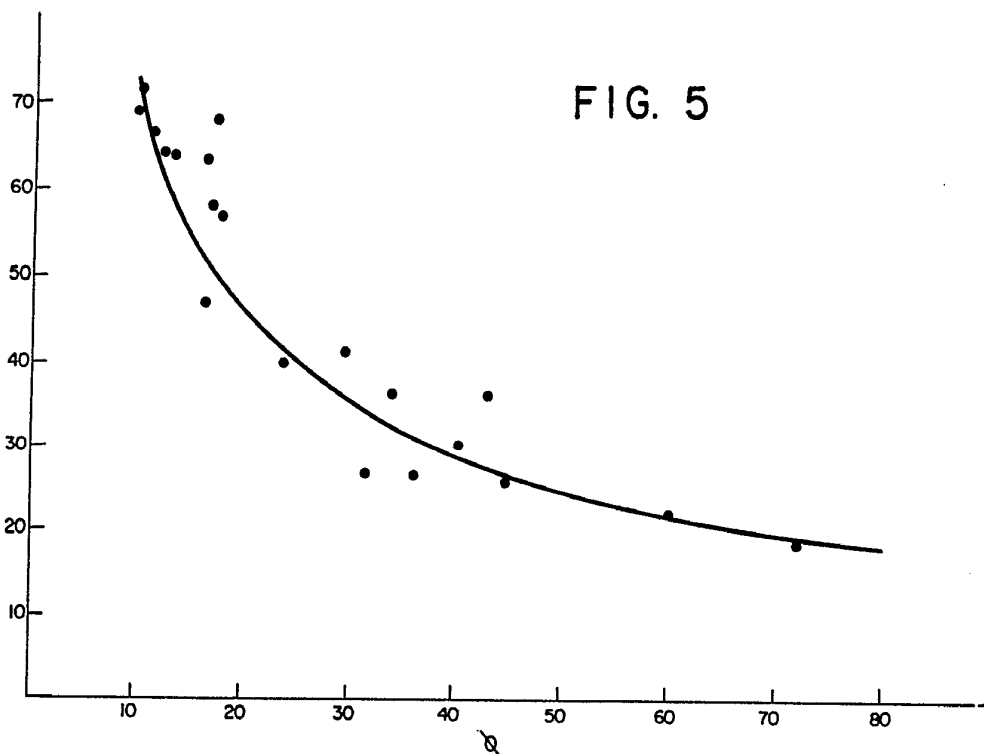
J. M. GOMEZ ABEJO Y POMBO
p. A. Firmado: J. Gomez Diaz

FIG.4



ESCALA
VARIABLE

1 ABO. 1979
Madrid...
J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p.p. Firmado: J. Suarez Diaz



Madrid, 1 de Mayo, 1979
 J. M. GOMEZ ACEBO Y TORRES
 Director General