

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 827**

51 Int. Cl.:

C08F 255/08 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C09J 151/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2019 PCT/EP2019/052278**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2019 WO19149768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2019 E 19701394 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022 EP 3746492**

54 Título: **Agente de acoplamiento**

30 Prioridad:

30.01.2018 EP 18154240

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

01.12.2022

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)

Trabrennstrasse 6-8

1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

NUMMILA-PAKARINEN, AULI;

SUNDHOLM, TUA;

TAHVANAINEN, HANNU KALERVO y

POLIAKOVA, VALERIA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 929 827 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de acoplamiento

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un nuevo agente de acoplamiento, en particular a un agente de acoplamiento que es un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido. La invención se refiere además a materiales compuestos que comprenden dicho agente de acoplamiento y a la
10 utilización del LLDPE multimodal injertado (g-LLDPE) como agente de acoplamiento en un material compuesto.

Estado de la técnica anterior

Los materiales compuestos son materiales que comprenden dos o más materiales constituyentes que tienen
15 habitualmente propiedades físicas y/o químicas bastante diferentes. Cuando se juntan, estos materiales constituyentes producen un nuevo material con características que son diferentes de los componentes individuales y que tienden a ofrecer ventajas particulares en determinadas aplicaciones. Por ejemplo, los materiales compuestos pueden ser más fuertes, más rígidos, más blandos, más ligeros, más pesados o tener otras propiedades deseadas en comparación con los constituyentes individuales. El hormigón es, quizás, uno de los materiales compuestos mejor
20 conocidos, sin embargo, los plásticos proporcionan otros ejemplos innumerables que encuentran aplicación en una vasta gama de usos finales, incluyendo componentes aeroespaciales (colas, alas, fuselajes, propulsores), cascos de embarcaciones y remos, cuadros de bicicleta, carrocerías de coches de carreras, cañas de pescar, depósitos de almacenamiento, paneles de piscina, bates de béisbol, paneles solares, naves espaciales, amortiguación del sonido, materiales de envasado y tuberías y accesorios para diversos propósitos, tales como el transporte de agua potable, antiincendios, riego, agua de mar, agua destilada, residuos químicos e industriales y alcantarillado.
25

Sin embargo, como resultado de las diferentes propiedades de los constituyentes individuales en el material compuesto, existe una tendencia a que permanezcan separados y distintos dentro de la estructura terminada. Esta incompatibilidad entre componentes significa que el material final tiene el potencial de sufrir de propiedades
30 deterioradas, como malas propiedades mecánicas, tales como una escasa resistencia al impacto. Para abordar de alguna manera este problema, a menudo se añaden agentes de acoplamiento al material. Estos agentes son compuestos que son capaces de mejorar la propiedad de la interfaz entre diferentes constituyentes, tales como diferentes materiales poliméricos y rellenos, es decir, proporcionan una unión, por ejemplo una unión química o física, entre componentes diferentes, lo que ayuda a proporcionar un material más homogéneo.
35

Numerosos agentes de acoplamiento son conocidos y están disponibles en el mercado. Se apreciará que los agentes de acoplamiento adecuados se seleccionan en función de los constituyentes del material compuesto particular. Los agentes de acoplamiento conocidos incluyen organosilanos, organotitanatos, ésteres de ácidos
40 grasos y poliolefinas funcionalizadas.

En la industria de los plásticos, las poliolefinas funcionalizadas están recibiendo un interés creciente como potenciales agentes de acoplamiento. Las poliolefinas que contienen grupos polares o reactivos, pueden prepararse injertando monómeros polares, tales como anhídrido maleico, en la poliolefina. Habitualmente, las poliolefinas
45 utilizadas para injertar son poliolefinas unimodales. Diversas técnicas de injerto son bien conocidas para los expertos en la materia, incluyendo injerto en solución utilizando iniciación de peróxido, injerto de estado sólido utilizando iniciación de peróxido o radiación, y extrusión reactiva en una extrusora de doble husillo, utilizando normalmente iniciación de peróxido. Como alternativa, las poliolefinas que contienen grupos polares o reactivos pueden prepararse copolimerizando al menos un monómero de olefina con al menos un monómero polar, por ejemplo, anhídrido maleico. Estas poliolefinas con grupos reactivos sirven eficazmente como un puente de transición entre los
50 constituyentes polares y no polares que se emplean habitualmente en materiales plásticos, en particular aquellos destinados al envasado de alimentos. Por ejemplo, habitualmente se emplean alcohol etilvinílico (EVOH) y poliamida (PA) para proporcionar propiedades atractivas al envasado. Además, el EVOH actúa como una barrera de oxígeno, mientras que la PA proporciona buenas propiedades mecánicas y de barrera. Sin embargo, estos polímeros polares son bastante incompatibles con las poliolefinas, que tienden a formar el polímero de base del material de envasado. El agente de acoplamiento sirve para mejorar la compatibilidad de los constituyentes, lo que
55 conduce a materiales más homogéneos.

Los agentes de acoplamiento también encuentran aplicación como materiales de capa de unión o componentes de los mismos en productos multicapa, tales como laminados, donde es necesario que se mejore la adherencia de
60 capas de diferentes propiedades, aunque los requisitos para materiales de capa de unión a menudo son más estrictos debido a que son importantes propiedades, tales como la suavidad y la distribución uniforme de las ramificaciones.

La utilización de polietileno injertado con MAH (anhídrido maleico) o composiciones de polipropileno como material de capa de unión es bien conocida. La Patente WO 99/37730 desvela una composición de adhesivo que comprende
65 un componente de copolímero de etileno y del 2 al 35 %p de un polietileno metaloceno injertado. La Patente WO

03/046101 es otro ejemplo y describe una composición de polímero adhesiva que comprende una mezcla de un copolímero de etileno elastomérico con un polietileno no elastomérico, en donde al menos uno de estos componentes ha sido injertado con un agente de injerto ácido.

La posibilidad de reciclar artículos de plástico, especialmente artículos para envasado de plástico y los artículos para envasado de plástico multicapa hechos o que comprenden materiales compuestos, se está haciendo un requisito importante. Para la preparación de materiales compuestos, son necesarios agentes de acoplamiento para permitir que se mezclen entre sí constituyentes incompatibles. Habitualmente, se desea que las propiedades de los materiales compuestos no se deterioren al utilizar agentes de acoplamiento. La Patente WO 2017/207221 desvela una estructura laminada que proporciona propiedades de barrera de oxígeno y que puede ser reciclada. En las capas de unión de la estructura multicapa se utilizaron polímeros de adhesión disponibles en el mercado, incluyendo copolímeros de injerto de etileno con comonómeros polares, tales como ácidos orgánicos y derivados de ácidos orgánicos.

Sin embargo, más recientemente, está creciendo la importancia de los materiales compuestos que sean solo reciclables, sino que tengan también propiedades mejoradas. Se desea que se empleen agentes de acoplamiento para mejorar la calidad y rendimiento de los reciclados. Los adhesivos disponibles en el mercado incluyen modificadores de polímeros RETAIN de Dow. Estos son polímeros de olefina reactivos de ultra baja viscosidad que han sido diseñados, entre otras cosas, teniendo en cuenta la turbidez. Sin embargo, hasta la fecha, aún están por diseñar agentes de acoplamiento que mejoren el equilibrio entre rigidez y tenacidad de todo el material. Además, sería deseable encontrar un agente de acoplamiento que tenga un amplio espectro de aplicación, es decir, un agente que sea adecuado para su uso con una amplia variedad de tipos diferentes de constituyentes en el material compuesto.

Los inventores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que los agentes de acoplamiento de la presente invención, que comprenden un LLDPE multimodal, que ha sido injertado con un agente de injerto ácido, posee el equilibrio de propiedades necesario. El LLDPE multimodal para ser injertado puede tener una alta viscosidad, tiene una distribución de ramificación multimodal y tiene una rigidez relativamente alta. Estas propiedades no cambian esencialmente durante el proceso de injerto. Los compuestos injertados de MAH basados en PE disponibles en el mercado tienen habitualmente una viscosidad muy baja. El material de la invención también ofrece la ventaja de que es un solo LLDPE que ha sido injertado, es decir, el polímero que va a ser injertado no necesita ser mezclado con otros polímeros antes del injerto. Un ejemplo de un solo LLDPE multimodal utilizado según la invención es un polímero hecho en reactor, es decir, uno que se obtiene directamente del reactor de polimerización sin ningún mezclado adicional con otros polímeros antes del injerto. Sin embargo, como es bien sabido en la técnica, pueden añadirse antioxidantes al polímero. A menudo, los agentes de acoplamiento disponibles en el mercado comprenden varios componentes en los que se ha injertado una mezcla de polímeros. La utilización de un solo LLDPE, tal como un LLDPE hecho en reactor, ayuda a obtener un polímero injertado homogéneo con una calidad consistente, lo que a su vez conduce a un material compuesto más homogéneo. Las etapas de mezcla adicionales con otros polímeros pueden dar fácilmente como resultado una falta de homogeneidad del material injertado. Naturalmente, dicho mezclado también conduce a etapas de trabajo adicionales y se desea evitar éstas tanto desde la perspectiva de la simplicidad como de la del coste.

Por tanto, es un objeto de la presente invención, proporcionar un agente de acoplamiento mejorado que proporcione una unión química homogénea, pero que también mejore las propiedades mecánicas de materiales compuestos y no impida su capacidad de ser reciclados. Se busca un agente de acoplamiento que pueda utilizarse con una amplia variedad de constituyentes diferentes en el material compuesto. Por lo tanto, el nuevo agente de acoplamiento debería poder permitir idealmente el empleo de componentes reciclables e incluso reciclados en el material compuesto. En particular, se desea un agente de acoplamiento que se produzca directamente. Preferentemente, la mejora se observa en más de uno de estos factores.

Sumario

Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención proporciona un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 10 g/10 min.

En un segundo aspecto, la invención proporciona el uso de un g-LLDPE según se define en el presente documento como un agente de acoplamiento, preferiblemente en donde dicho g-LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.

Habitualmente, el agente de acoplamiento se emplea en un material compuesto.

En un tercer aspecto, la invención proporciona un agente de acoplamiento que comprende un polietileno de baja

densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un monómero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min, en donde dicho LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.

En un cuarto aspecto, la invención proporciona un material compuesto que comprende un agente de acoplamiento, en donde dicho agente de acoplamiento comprende, preferiblemente consiste en, el g-LLDPE según se define en el presente documento.

En un quinto aspecto, la invención proporciona un proceso para producir un LLDPE injertado que comprende:

a. producir un LLDPE según se define en el presente documento en un proceso que comprende las etapas de:

(i) homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno y al menos un comonómero de α -olefina en una primera etapa de polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para producir un primer homo o copolímero de etileno;

(ii) copolimerizar etileno y al menos un comonómero de α -olefina en una segunda etapa de polimerización en presencia del primer homo o copolímero de etileno y el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en la etapa (i), para producir dicho LLDPE que comprende el primer homo o copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno,

en donde el contenido de comonómero del segundo copolímero de etileno es igual o superior, preferentemente superior, que el contenido de comonómero del primer homo o copolímero de etileno, y en donde la primera etapa de polimerización puede ser realizada en una o dos etapas de polimerización, preferiblemente en una etapa en un reactor de bucle, y la segunda etapa de polimerización se realiza en un reactor de fase de gas; y

b. injertar el LLDPE obtenido del reactor de polimerización con un agente de injerto ácido, preferentemente anhídrido maleico.

Definiciones

La expresión peso molecular se utiliza en el presente documento para referirse un peso molecular promedio en peso (Pm) a menos que se especifique lo contrario.

Todos los valores de MFR se determinaron según la norma ISO 1133, a 190 °C, a una carga de 2,16 kg, 5,0 kg o 21,6 kg y se marcaron como MFR₂, MFR₅ y MFR_{21,6}, respectivamente.

La expresión "polímero hecho en reactor" utilizada en el presente documento, se refiere a un polímero obtenido directamente desde un reactor de polimerización. Se entenderá que tiene la multimodalidad deseada sin ningún mezclado adicional con otros polímeros. En consecuencia, la expresión "LLDPE hecho en reactor multimodal" se utiliza en el presente documento para referirse a un LLDPE obtenido directamente a partir de una configuración de reactor de polimerización multietapa y que tiene la multimodalidad deseada. Por tanto, la multimodalidad en dicho polímero se consigue por medio de configuración de polimerización multietapa.

El LLDPE multimodal se utiliza en el presente documento para referirse un LLDPE que multimodal con respecto al peso molecular y/o distribución de comonómeros como se describe en detalle más adelante.

Por "LLDPE injertado" nos referimos a un LLDPE que ha sido injertado utilizando un agente de injerto ácido. El experto en la materia comprenderá que durante el proceso de injerto, el agente de injerto ácido queda químicamente unido (normalmente a través de al menos un enlace covalente) al LLDPE. Por lo tanto, el "LLDPE injertado" comprende (por ejemplo, consiste en) el LLDPE y el agente de injerto ácido enlazados químicamente entre sí.

Descripción detallada

Esta invención se refiere a un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min.

En el presente documento, se hará referencia al LLDPE injertado como el "g-LLDPE". En el presente documento, al LLDPE antes del injerto se le hace referencia como "LLDPE".

Dicho g-LLDPE también puede denominarse el "agente de acoplamiento" según la presente invención. En consecuencia, la presente invención se refiere a un agente de acoplamiento que es un polietileno de baja densidad

lineal multimodal (LLDPE), que es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min y que ha sido injertado con un agente de injerto ácido.

En un aspecto particular, la invención se refiere a un agente de acoplamiento que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min, en donde dicho LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.

Un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE) puede ser, por lo tanto, especialmente, por ejemplo, para compatibilizar (para su uso como compatibilizante en) materiales compuestos que comprenden al menos un polímero no polar y al menos un material que es incompatible con el polímero no polar, especialmente, por ejemplo, reciclados de polímero y/o reciclado de polímero a partir de películas multicapa que comprenden al menos un material que es incompatible con el polímero no polar y/o que comprende un componente inorgánico que es incompatible con el polímero no polar.

El LLDPE puede producirse en un proceso de polimerización multietapa utilizando un catalizador de Ziegler-Natta.

LLDPE

El LLDPE de la invención es "multimodal". Por lo tanto, por definición, comprende al menos dos fracciones. Un LLDPE que comprende al menos dos fracciones de polietileno que tienen diferentes pesos moleculares (promedio de peso) y, preferentemente, también diferentes contenidos de comonómero (a menudo como resultado de ser producidos en condiciones de polimerización diferentes), se denomina "multimodal". La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción de peso de polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o habitualmente se ensanchará claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso multietapa secuencial, utilizando reactores acoplados en serie y utilizando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución del peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la distribución de la curva de peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones forman juntas habitualmente una distribución de la curva de peso molecular ensanchada para el producto polimérico resultante total.

El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes presentes en el polímero. Por lo tanto, por ejemplo, un polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. Preferentemente, el LLDPE es bimodal, es decir, consiste en dos fracciones.

El polímero de LLDPE multimodal de la invención tiene una densidad (ISO 1183) en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente en el intervalo de 918 a 940 kg/m³, más preferentemente en el intervalo de 920 a 935 kg/m³, incluso más preferentemente 921 a 930 kg/m³, especialmente de 922 a 926 kg/m³.

El MFR₂ del LLDPE multimodal está en el intervalo de 0,05 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 20 g/10 min, más preferentemente de 0,05 a 10 g/10 min, tal como de 0,1 a 5 g/10 min o incluso más preferentemente de 0,05 a < 1 g/10 min, adicionalmente preferente de 0,06 a 0,9 g/10 min, adicionalmente preferente de 0,07 a 0,8 g/10 min, adicionalmente preferente de 0,08 a 0,6 g/10 min. Generalmente, el MFR₂ es menor de 5, especialmente menor de 3 g/10 min, por tanto, está preferentemente en el intervalo de 0,05 a 3 g/10 min o de 0,1 a 2,5 g/10 min o, en algunas realizaciones, en el intervalo de 0,2 a 2 g/10 min (ISO 1133, 190 °C/min, carga de 2,16 kg).

El MFR₅ del LLDPE multimodal está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 20 g/10 min, preferentemente de 0,1 a 10 g/10 min, por ejemplo de 0,2 a 8 g/10 min, especialmente 0,2 a 6 g/10 min (ISO 1133, 190 °C/min, carga de 5,0 kg).

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

El LLDPE multimodal utilizado en la invención es preferentemente un LLDPE bimodal. El FRR (es decir, la relación MFR₂₁/MFR₅) del LLDPE bimodal está preferentemente en el intervalo de 10 a 100, preferentemente de 12 a 70, por ejemplo de 15 a 30.

Habitualmente, cuando se utiliza un polímero multimodal hecho en reactor que tiene el FRR como se ha definido anteriormente para producir una película monocapa, esa película será muy turbia. La turbidez se mide de acuerdo

con la norma ASTM D 1003 a partir de una película soplada de 40 micrómetros producida en una extrusora W&H con L/D 30 y una matriz 200 x 1,2 mm, BUR=3:1 y FLH=2DD está preferentemente por encima del 30 %, más preferentemente por encima del 50 %, incluso hasta el 70 %, donde BUR es la relación de expansión, FLH es la altura de la línea de escarcha y DD es la reducción.

El LLDPE multimodal utilizado en la presente invención posee idealmente una fracción soluble baja en xileno (XS). Por lo tanto, el XS puede ser menos del 25 %p, preferentemente menos del 20 %p.

Adicionalmente, el LLDPE preferentemente tiene una viscosidad de fundido de cizalladura cero η_0 (medida de acuerdo con las normas ISO 6721-1 y -10 a frecuencias de 0,05 rad/s y a 190 °C) desde 10000 Pa.s a 70000 Pa.s, preferentemente de 15000 Pa.s a 60000 Pa.s.

Los puntos de fusión (medidos con DSC según la norma ISO 11357-1) de LLDPE multimodales adecuados están habitualmente por debajo de 130 °C, preferentemente en el intervalo de 120 a 130 °C, más preferentemente en el intervalo de por debajo de 120 a 128 °C.

El LLDPE multimodal según la presente invención es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina. Preferentemente, el al menos un comonómero de α -olefina tiene de 4 a 8 átomos de C, más preferentemente 4 a 6 átomos de C. Los comonómeros más preferidos se seleccionan entre 1-buteno y 1-hexeno o mezclas de los mismos.

Habitualmente, el LLDPE comprende:

i) una fracción de bajo peso molecular (BPM) que es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina (por ejemplo un comonómero de α -olefina C₄-C₈) y
ii) una fracción de alto peso molecular (APM) que es un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina (por ejemplo, un comonómero de α -olefina C₄-C₈), en donde el contenido de comonómero de la fracción de alto peso molecular ii) es igual o mayor que en la fracción de bajo peso molecular i).

La expresión "homopolímero de etileno", según se utiliza en el presente documento, se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, en al menos aproximadamente el 97 % en peso, preferentemente al menos el 99 % en peso, más preferentemente al menos el 99,5 % en peso y lo más preferentemente al menos el 99,8 % en peso de etileno.

Como se ha indicado anteriormente, el LLDPE multimodal está compuesto de al menos dos fracciones. Preferentemente, el LLDPE consiste en la fracción de bajo peso molecular (BPM) y una fracción de alto peso molecular (APM) como se ha definido anteriormente. En una realización preferida de la invención, el LLDPE consiste en estas dos fracciones, en donde ambas fracciones son copolímeros de etileno con los comonómeros que se han indicado anteriormente.

La fracción de APM puede contener al menos un comonómero que es el mismo que el empleado en la fracción de BPM. Es posible que ambas fracciones sean copolímeros de etileno y el mismo comonómero, por ejemplo, etileno y 1-buteno o etileno y 1-hexeno. Debe entenderse, sin embargo, que si ambas fracciones contienen el mismo comonómero, las dos fracciones no son idénticas y diferirán en sus pesos moleculares (promedio de peso) y, preferentemente, también en contenidos de comonómero.

También es posible que los componentes de BPM y APM contengan comonómeros diferentes. En realizaciones en las que el comonómero en la fracción de BPM es diferente al comonómero en la fracción de APM, las combinaciones de comonómero (BPM/APM) preferidas incluyen 1-buteno/1-hexeno y 1-hexeno/1-buteno.

De ello se deduce que el LLDPE multimodal de la invención puede ser un copolímero de etileno y solo un tipo de comonómero de α -olefina o un copolímero de etileno y dos comonómeros de α -olefina diferentes (es decir, un terpolímero). En tales casos, también es posible que una o ambas de las fracciones de BPM y de APM puedan contener dos o más copolímeros diferentes, tales como 1-buteno y 1-hexeno. Una posibilidad adicional es la combinación de una fracción de BPM de homopolímero de polietileno y una fracción de APM que contiene etileno y dos comonómeros, preferentemente de 1-buteno y 1-hexeno. Por lo tanto, la fracción de APM es un terpolímero.

En una realización particularmente preferida, el LLDPE es un LLDPE bimodal que comprende un BPM y una fracción de APM, que son ambas copolímeros de etileno/1-buteno con diferente peso molecular y en donde el contenido de comonómero en la fracción de mayor peso molecular es mayor que en la fracción de peso molecular inferior.

LA cantidad de comonómero presente en el LLDPE multimodal en su conjunto es preferentemente del 1 al 30 %p, más preferentemente del 1 al 20 %p, incluso más preferentemente del 2 al 15 %p, tal como del 3 al 10 %p con respecto al peso total del LLDPE en su conjunto.

Fracción de BPM:

La fracción de bajo peso molecular del LLDPE multimodal tiene preferentemente un MFR₂ de al menos 10 g/10 min, preferentemente de al menos 100 g/10 min y más preferentemente de 110 a 3000 g/10 min, por ejemplo de 110 a 500 g/10 min, especialmente de 200 a 400 g/10 min.

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

La cantidad de fracción de BPM constituye normalmente de un 25 a un 55 %p, preferentemente del 35 al 52 %p y más preferentemente del 40 al 50 %p, tal como del 41 al 48 %p, con respecto al peso total del LLDPE en su conjunto.

El componente de peso molecular inferior puede ser un homopolímero de etileno (es decir, donde el etileno es el único monómero presente) pero es preferentemente un copolímero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina, especialmente donde solo está presente un comonómero. Especialmente el copolímero de la fracción de BPM es un copolímero de etileno y 1-buteno.

El contenido de comonómero en el componente de BPM se mantiene habitualmente como mucho al mismo nivel, preferentemente inferior al del componente de APM. Los contenidos de comonómero de menos del 10 %p son adecuados, preferentemente menos del 7 %p en la fracción de BPM.

Fracción de APM

La fracción de alto peso molecular debe tener un MFR₂ inferior (es decir, un peso molecular superior (PM) y una densidad inferior a la fracción de peso molecular inferior.

La fracción de alto peso molecular debe tener un MFR₂ que sea preferentemente menos de 1 g/10 min, más preferentemente menos de 0,5 g/10 min, especialmente menos de 0,2 g/10 min.

El MFR₂₁ de la fracción de APM debe ser preferentemente menos de 20, más preferentemente menos de 10 g/10 min, tal como menos de 8 g/10 min.

La fracción de APM debe tener una densidad de menos de 915 kg/m³, por ejemplo menos de 913 kg/m³, preferentemente menos de 912 kg/m³, especialmente menos de 910 kg/m³. También se prefiere que la densidad de la fracción de APM sea mayor de 890 kg/m³. Idealmente, la densidad debe estar en el intervalo de 895 a 912 kg/m³. Cabe destacar que cuando la fracción de APM está hecha como una segunda etapa en una polimerización multietapa no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, la densidad, MFR₂ etc. de la fracción de APM puede calcularse a partir de las propiedades del polímero final, como se describe en detalle en la parte de descripción del proceso.

La fracción de alto peso molecular supone normalmente del 45 al 75 %p, preferentemente del 48 al 65 %p y más preferentemente del 50 al 60 %p, tal como del 52 al 59 %p, con respecto al peso total del LLDPE en su conjunto.

La fracción de alto peso molecular es un copolímero de etileno, en particular un copolímero binario (es decir, donde solo hay presente un comonómero) o un terpolímero (con dos comonómeros). El comonómero o comonómeros en la fracción de APM son una α -olefina, preferentemente de 1-buteno.

La cantidad de comonómero presente en el APM es al menos la misma que la cantidad de comonómero presente en la fracción de BPM. Preferentemente, el contenido de comonómero de la fracción de APM es mayor que en fracción de BPM, a fin de obtener la distribución de contenido de comonómero bimodal deseada. Son adecuados contenidos de comonómero de menos del 15 %p, tal como menos del 12 %p, en la fracción de APM.

Cabe destacar que las cantidades de comonómero en el componente de APM no pueden medirse directamente en un proceso donde el componente de APM se forma en segundo lugar en un proceso multietapa, pero puede calcularse basándose en la cantidad del componente de BPM presente y del polímero final, así como en el conocimiento de la división del producto. La división del producto significa la fracción de polímero producida en cada etapa de la polimerización multietapa.

Componentes adicionales del LLDPE multimodal

El LLDPE multimodal de la invención puede consistir en las fracciones de BPM y de APM según se define en el presente documento. Como alternativa, el LLDPE multimodal puede comprender otros componentes poliméricos, además de las fracciones de BPM y APM. Por ejemplo, el polímero puede contener hasta el 10 %p de un prepolímero de polietileno (obtenible de una etapa de prepolimerización como es bien conocido en la técnica). En el caso de dicho prepolímero, el componente de prepolímero puede estar comprendido en una de las fracciones de BPM y APM, preferentemente la fracción de BPM, como se ha definido anteriormente. Como es bien sabido, las

cantidades de todos los componentes poliméricos suman hasta el 100 % para el LLDPE.

Se apreciará que el LLDPE también puede contener aditivos poliméricos convencionales, que pueden añadirse, por ejemplo, durante la etapa de granulación. Dichos aditivos son bien conocidos para el trabajador experto.

Polimerización

Los polímeros de LLDPE según la presente invención pueden prepararse mezclando *in situ* en un proceso de polimerización multietapa que comprende al menos dos etapas de polimerización. Dichos polímeros se denominan en la presente solicitud polímeros "hechos en reactor". La expresión "polímero hecho en reactor" utilizada en el presente documento se refiere a un polímero obtenido directamente a partir de un reactor de polimerización. Se entenderá que tiene la multimodalidad deseada sin ningún mezclado adicional con otros polímeros. En consecuencia, la expresión "LLDPE hecho en reactor multimodal" se utiliza en el presente documento para referirse a un LLDPE obtenido directamente a partir de una configuración de reactor de polimerización multietapa y que tiene la multimodalidad deseada.

En todas las realizaciones de la invención se prefiere si el LLDPE multimodal es un solo polímero que ha sido preparado mezclando *in situ* en un proceso de polimerización multietapa. La multimodalidad en dicho polímero se consigue mediante la configuración de polimerización multietapa. Se apreciará que dichos polímeros son distintos de una mezcla de polímeros en la que se mezclan dos o más componentes, que han sido preparados en procesos de polimerización separados.

El proceso mediante el cual se prepara el LLDPE de la invención puede, por tanto, comprender dos o más etapas o zonas de polimerización, en donde los términos "etapas" y "zonas" tienen el mismo significado en la presente solicitud. Habitualmente, el componente de polímero de etileno de bajo peso molecular se produce en una primera zona de polimerización y el componente de copolímero de etileno de alto peso molecular se produce en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden conectarse en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, como alternativa, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere hacer funcionar las zonas de polimerización en modo cascada. Las zonas de polimerización pueden funcionar en condiciones de suspensión, solución o fase de gas o una combinación de las mismas. Se dan a conocer procesos adecuados que comprenden etapas de polimerización en suspensión o de fase de gas en cascada, por ejemplo, en las Patentes WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

A menudo se prefiere retirar los reactivos de la etapa de polimerización precedente del polímero antes de introducirlo en la etapa de polimerización posterior. Esto se realiza preferentemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a otra. Se desvelan métodos adecuados, por ejemplo, en las Patentes EP-A-1415999 y WO-A-00/26258.

El LLDPE de la invención se produce en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta adecuado, conocido para las personas expertas en la materia.

Las etapas de polimerización actuales pueden estar precedidas de una etapa de prepolimerización. El propósito de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una baja temperatura y/o una baja concentración de monómero. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el rendimiento del catalizador en la polimerización real y/o modificar las propiedades del polímero final. La etapa de prepolimerización puede realizarse en suspensión o en fase de gas. Preferentemente, la prepolimerización se realiza en suspensión.

Un proceso multietapa preferido utilizado para producir el LLDPE según la invención, comprende al menos un reactor de bucle y al menos un reactor de fase de gas, como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) y descrito en la literatura de patentes, tal como en las Patentes EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095 o en la Patente WO 00/68315. También es posible utilizar más de dos etapas de polimerización, tal como más de un reactor de suspensión y/o más de un reactor de fase de gas. Una configuración de polimerización multietapa preferida comprende dos reactores de suspensión (bucle) y un reactor de fase de gas.

En un ejemplo del proceso, en una primera etapa, se polimeriza etileno en un reactor de bucle en la fase líquida de un medio de hidrocarburo inerte de bajo punto de ebullición. Después, la mezcla de reacción, tras la polimerización, se descarga del reactor de bucle y al menos una parte sustancial del hidrocarburo inerte se separa del polímero. Después, el polímero se transfiere, en una segunda etapa o adicional, a uno o más reactores de fase de gas, donde la polimerización se continúa en presencia de etileno gaseoso.

Al menos una fracción del LLDPE de la invención es un copolímero de etileno, donde el etileno se polimeriza con al menos un comonómero de α -olefina, como se ha definido anteriormente. Además, se prefiere que si el polietileno se produce de acuerdo con el proceso multietapa descrito anteriormente, la fracción de BPM se produzca en un reactor

de bucle y la fracción de APM en un reactor de fase de gas. Utilizando un proceso multietapa, las fracciones peso molecular alto y bajo se mezclan íntimamente durante el proceso de polimerización.

Por lo tanto, en una realización adicional, la invención se refiere a un proceso para producir un LLDPE injertado, que comprende:

b. producir un LLDPE según se define en el presente documento en un proceso que comprende las etapas de:

(i) homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno y al menos un comonómero de α -olefina en una primera etapa de polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para producir un primer homo o copolímero de etileno;

(ii) copolimerizar etileno y al menos un comonómero de α -olefina en una segunda etapa de polimerización en presencia del primer homo o copolímero de etileno y el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en la etapa (i), para producir dicho LLDPE que comprende el primer homo o copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno,

en donde el contenido de comonómero del segundo copolímero de etileno es igual o superior, preferentemente superior, que el contenido de comonómero del primer homo o copolímero de etileno, y

en donde la primera etapa de polimerización puede ser realizada en una o dos etapas de polimerización, preferiblemente en una etapa en un reactor de bucle, y la segunda etapa de polimerización se realiza en un reactor de fase de gas; y

c. injertar el LLDPE obtenido del reactor de polimerización con un agente de injerto ácido, preferentemente anhídrido maleico.

En dicho proceso, el primer homo o copolímero de etileno tiene preferentemente una densidad de 920 a 980 kg/m³ y/o un caudal de fusión MFR₂ de al menos 10 g/10 min.

Las propiedades del polietileno multimodal pueden ajustarse cambiando la proporción de la fracción de bajo peso molecular con respecto a la fracción de alto peso molecular en el polietileno multimodal (división de producción).

Preferentemente, el LLDPE comprende el 35-55 % en peso, preferentemente el 41-48 % en peso de un componente de BPM, y el 45-65 % en peso, preferentemente el 52-59 % en peso de un componente de APM.

Una posibilidad adicional para la preparación del LLDPE multimodal de la invención es la polimerización de las dos fracciones utilizando dos catalizadores de polimerización Ziegler-Natta diferentes en un proceso de polimerización de una etapa. Sin embargo, preferentemente, el LLDPE de la presente invención se produce en un proceso multietapa utilizando el mismo catalizador de Ziegler-Natta en todas las etapas de polimerización. Habitualmente, el catalizador se alimenta al primer reactor, que también puede ser un reactor de prepolimerización.

Preferentemente, el LLDPE multimodal de la invención se prepara mediante un proceso que emplea polimerización de suspensión en un reactor de bucle, seguido de polimerización de fase de gas en un reactor de fase de gas.

Las condiciones utilizadas en dicho proceso son bien conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo 85-110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bar (por ejemplo 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo de 0,5 a 2 horas). El diluyente utilizado será generalmente un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En tales reactores, la polimerización puede efectuarse, si se desea, en condiciones supercríticas. También puede realizarse polimerización de suspensión a granel, donde el medio de reacción está formado a partir del monómero que se está polimerizando, sin embargo, para polimerizaciones de etileno, el diluyente es preferentemente un hidrocarburo alifático inerte.

Para reactores de fase de gas, la temperatura de reacción utilizada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo de 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas utilizado será comúnmente un gas no reactivo, tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de fusión, tales como propano junto con un monómero (por ejemplo, etileno).

Preferentemente, la fracción de bajo peso molecular se produce en un reactor de bucle que funciona continuamente, donde se polimeriza etileno, opcionalmente en presencia de uno o más comonómeros, un catalizador de polimerización Ziegler-Natta con cocatalizadores convencionales, es decir, compuestos de metales del Grupo 13, como compuestos de Al alquilo, y un agente de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. El diluyente es normalmente un hidrocarburo alifático inerte, preferentemente isobutano o propano. La fracción de alto peso molecular puede formarse entonces en un reactor de fase de gas utilizando el mismo catalizador.

Donde la fracción de APM está hecha como una segunda etapa en una polimerización multietapa, no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, para el proceso de polimerización de la presente invención descrito anteriormente, la densidad, MFR₂, etc. de la fracción de APM puede calcularse utilizando las ecuaciones de

Kim McAuley. Por lo tanto, tanto la densidad como el MFR₂ pueden encontrarse utilizando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, junio de 1991, Vol. 37, N.º 6, páginas 825-835. La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conocen la densidad final y la densidad después del primer reactor. El MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se conocen el MFR₂ final y el MFR₂ después del primer reactor.

Si el LLDPE multimodal utilizado es material reciclado, entonces este material se origina a partir de residuos recuperados tras el consumo y de residuos postindustriales, que vuelven a granularse.

Catalizador

Los catalizadores de poliolefina de tipo Ziegler-Natta (ZN) son bien conocidos en el campo de la producción de polímeros de olefina, tales como (co)polímeros de etileno. Generalmente, los catalizadores comprenden al menos un componente de catalizador formado a partir de un compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclatura de Química Inorgánica, 1989), un compuesto de metal de los Grupos 1 a 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), opcionalmente un compuesto del Grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC) y opcionalmente un compuesto orgánico interno, como un donador de electrones interno. Un catalizador de ZN también puede comprender uno o más componentes de catalizador adicionales, tal como un cocatalizador y opcionalmente aditivos externos.

Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados contienen preferentemente un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio soportado en un soporte de partículas.

El soporte de partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina, sílice-titania o un soporte a base de MgCl₂. Preferentemente, el soporte es sílice o un soporte a base de MgCl₂.

El tamaño de partícula promedio del soporte de sílice es normalmente de 5 a 100 µm. Sin embargo, ha resultado que pueden obtenerse ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño de partícula promedio de 10 a 30 µm, preferentemente de 15 a 25 µm o de 18 a 25 µm. Como alternativa, el soporte puede tener un tamaño de partícula promedio de 30 a 80 µm, preferentemente de 30 a 50 µm.

El compuesto de magnesio puede ser un producto de reacción de un dialquil magnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. Preferentemente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Se prefieren especialmente alcoholes ramificados, y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferidos. El dialquil magnesio puede ser cualquier compuesto de magnesio que enlace dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butil-octil magnesio es un ejemplo de los dialquil magnesios preferidos.

El compuesto de aluminio puede ser un alquil aluminio que contenga cloro. Los compuestos especialmente preferidos son dicloruros de alquil aluminio y sesquicloruros de alquil aluminio.

El compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6 es preferentemente un compuesto de titanio o de vanadio, más preferentemente un compuesto de titanio que contiene halógeno, lo más preferentemente un compuesto de titanio que contiene cloro. Un compuesto de titanio especialmente preferido es tetracloruro de titanio.

El catalizador puede prepararse poniendo en contacto secuencialmente el portador con los compuestos mencionados anteriormente, como se describe en las Patentes EP 688794 o WO 99/51646. Como alternativa, puede prepararse preparando en primer lugar una solución a partir de los componentes y después poniendo en contacto la solución con un portador, como se describe en la Patente WO 01/55230.

Otro grupo de catalizadores de Ziegler - Natta adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. Por lo tanto, el catalizador contiene un compuesto de titanio y opcionalmente un compuesto del Grupo 13, por ejemplo, un compuesto de aluminio en un dihaluro de magnesio, como dicloruro de magnesio. Tales catalizadores se desvelan, por ejemplo, en las Patentes WO 2005/118655, EP 810235, WO2014/096296 y WO2016/097193.

Según la presente invención, el LLDPE multimodal se produce preferentemente utilizando un catalizador de Ziegler-Natta soportado con sílice, según se describe en la Patente EP 688794, EP 835887 o WO 99/51646.

Los compuestos orgánicos internos típicos, como donadores de electrones internos, si se utilizan, se seleccionan de entre los éteres, ésteres, aminas, cetonas, alcoholes, anhídridos o nitrilos o mezclas de los mismos, preferentemente entre éteres y ésteres, lo más preferentemente entre éteres de 2 a 20 átomos de carbono y especialmente éteres saturados o insaturados, mono, di o multicíclicos que comprenden de 3 a 6 átomos de anillo.

El catalizador de Ziegler - Natta se utiliza habitualmente junto con un cocatalizador. Los cotatalizadores adecuados son compuestos metálicos del Grupo 13, normalmente compuestos alquilo del Grupo 13 y, especialmente, compuestos de alquil aluminio, donde el grupo alquilo contiene de 1 a 16 átomos de C. Estos compuestos incluyen

compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio, haluros de alquil aluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. Los cocatalizadores especialmente preferidos son trialquilaluminios, de los cuales, se utilizan particularmente trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio.

La cantidad de cocatalizador utilizada depende del catalizador y el cocatalizador específicos. Habitualmente, se utiliza trietilaluminio en una cantidad para que la proporción molar de aluminio con respecto al metal de transición, como Al/Ti, sea de 1 a 1000, preferentemente de 3 a 100 y en particular de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 mol/mol.

Injerto

El LLDPE multimodal de la invención ha sido injertado con un agente de injerto ácido para producir un LLDPE injertado (g-LLDPE). Es este LLDPE injertado el que puede emplearse como agente de acoplamiento. Como agente de injerto ácido, puede utilizarse cualquiera de tales agentes que el experto en la materia sepa que es adecuado para ese fin. Preferentemente, el agente de injerto ácido es un ácido carboxílico insaturado o derivados del mismo, tales como anhídridos, ésteres y sales (tanto metálicas como no metálicas). Preferentemente, el grupo insaturado se encuentra en conjugación con el grupo carboxílico. Los ejemplos de tales agentes de injerto incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido náutico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido crotónico y sus anhídridos, sales metálicas, amidas o imidas de ésteres. Los agentes de injerto preferidos son ácido maleico, sus derivados, tales como anhídrido maleico, lo más preferentemente anhídrido maleico.

El injerto puede realizarse por cualquier proceso conocido en la técnica, tal como en una masa fundida sin disolvente o en solución o dispersión o en un lecho fluidizado. Preferentemente, el injerto se realiza en una extrusora o mezcladora calentada, tal como se describe, por ejemplo, en la Patente US 3236917, US 4639495, US 4950541 o US 5194509. Preferentemente, el injerto se realiza en una extrusora de doble husillo, tal como se describe en la Patente US 4950541.

El injerto puede realizarse en presencia o ausencia de un iniciador de radicales, pero se realiza preferentemente en presencia de un iniciador de radicales, tal como un peróxido orgánico, peréster orgánico o hidroperóxido orgánico.

La cantidad de dicho agente de injerto ácido añadida al LLDPE antes del injerto es preferentemente de 0,01 a 3,0 partes en peso, más preferentemente de 0,03 a 1,5 partes en peso con respecto al peso total del LLDPE y el agente de injerto combinados.

Material compuesto

Según la invención, el g-LLDPE de la invención puede emplearse como un agente de acoplamiento en un material compuesto. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un material compuesto que comprende el g-LLDPE de la invención, según se define en el presente documento, como un agente de acoplamiento. Preferentemente, el agente de acoplamiento consiste en el g-LLDPE de la invención. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "material compuesto" pretende abarcar cualquier material que comprenda dos o más materiales constituyentes que tengan propiedades físicas o químicas bastante diferentes, que preferentemente se dividen finalmente y se mezclan entre sí. Para evitar dudas, "material compuesto" en el sentido de la invención puede preferentemente, por ejemplo, no abarcar una mera disposición multicapa de materiales diferentes. Se apreciará que estos dos o más materiales constituyentes se suman al g-LLDPE de la invención.

Habitualmente, el material compuesto de la invención comprenderá al menos un polímero no polar. Normalmente, el polímero no polar es una poliolefina de monómeros lineales o cíclicos de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, especialmente polietileno o polipropileno o copolímeros de los mismos con etileno o α -olefinas de 3 a 8 átomos de carbono. Un material compuesto de ejemplo es uno en el que el polímero no polar es un polietileno, tal como un LLDPE. Puede emplearse cualquier LLDPE adecuado. El LLDPE puede ser igual o diferente al utilizado para preparar el g-LLDPE (agente de acoplamiento) de la invención. Los polímeros no polares pueden formar la mayoría del material compuesto en peso y pueden, por tanto, denominarse el material base o de matriz. Sin embargo, la cantidad de polímeros no polares también puede formar la minoría del material compuesto en peso.

El otro u otros componentes del material compuesto son a menudo materiales que son incompatibles con el polímero no polar. Tales materiales pueden ser uno o más polímeros, habitualmente polímeros polares, o pueden ser otro tipo de material, tal como cargas, pigmentos u otros aditivos inorgánicos, sintéticos u orgánicos, o mezclas de los mismos. Los polímeros polares de ejemplo incluyen alcohol etilvinílico (EVOH) y poliamida (PA). Las cargas incluyen cargas esféricas o de tipo placa o cargas en forma de fibra. Los ejemplos de cargas pueden incluir, entre otros, polvo de piedra, talco, fibras de vidrio, carbonato de carbono, wollastonita, lana o fibras celulósicas o tejidos de algodón. El negro de carbono y el TiO_2 son ejemplos típicos de pigmentos.

Como se ha indicado anteriormente, el tipo y cantidades de los constituyentes del material compuesto pueden variar mucho dependiendo de las necesidades de las aplicaciones finales. Sin embargo, la fracción de constituyentes que

es incompatible con el polímero no polar y que comprende polímeros polares, cargas, pigmentos y/o cualquier otro constituyente o mezclas de los mismos pueden constituir del 0,1 a 80 %p del material compuesto. El polímero no polar y el agente de acoplamiento pueden constituir juntos, por tanto, del 20 a 99,9 %p del material compuesto.

La cantidad de agente de acoplamiento depende en gran medida de las cantidades del polímero no polar y de los constituyentes que son incompatibles con los polímeros no polares. Además, la naturaleza del constituyente o constituyentes incompatibles influye sobre la cantidad del agente de acoplamiento. Los intervalos típicos para la cantidad de agente de acoplamiento presente en el material compuesto son del 1 al 20 %p, tal como del 3 al 15 %p, con respecto al peso total del material compuesto en su conjunto.

Los ejemplos descriptivos y no restrictivos de materiales compuestos, donde se utiliza el agente de acoplamiento de la invención, pueden comprender del 0,1 %p al 30 %p de EVOH y/o del 0,2 al 35 %p de PA y/o del 1 al 70 %p de una carga (como los constituyentes incompatibles), del 1 al 20 %p, tal como del 3 al 15 %p, del agente de acoplamiento de la invención (g-LLDPE) siendo el resto una poliolefina no polar, en donde el %p es con respecto al peso total del material compuesto.

Se apreciará que, además de los componentes mencionados anteriormente, los materiales compuestos de la invención pueden comprender además aditivos convencionales presentes en pequeñas cantidades, preferentemente hasta como mucho el 4 % en peso. Por ejemplo, puede haber presente un antioxidante en el material compuesto en una cantidad de como mucho 10.000 ppm, más preferentemente como mucho 5.000 ppm y lo más preferentemente como mucho 3.000 ppm.

Los materiales compuestos de la invención pueden prepararse por cualquier método conocido en la técnica, sin embargo, habitualmente se preparan mezclando los diversos componentes.

Aplicación

Según la invención, el LLDPE multimodal, preferentemente bimodal, se utiliza como un agente de acoplamiento en forma injertada (g-LLDPE).

Idealmente, el g-LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.

Según se ha discutido, se prefiere particularmente si el LLDPE de la invención, que ha sido injertado (es decir, g-LLDPE según se define en el presente documento), se emplea como un agente de acoplamiento en materiales compuestos. Visto desde otro aspecto, por lo tanto, la invención proporciona el uso de un g-LLDPE según se define en el presente documento como un agente de acoplamiento en un material compuesto. El material compuesto puede ser cualquier material adecuado según se define en el presente documento.

Los usos finales potenciales para los materiales compuestos, donde puede utilizarse el agente de acoplamiento de la presente invención, incluyen una amplia diversidad de artículos, tales como tuberías, sistemas de aguas residuales, conductos, cubiertas (por ejemplo WPC (materiales compuestos de madera-plástico) para cubiertas), contenedores, palés, cajas de transporte, revestimientos, techos, mobiliario de jardín, anexos, cercas y postes.

Ejemplos

Métodos de determinación

Resistencia al impacto de Charpy (NIS)

La NIS se determinó según la norma ISO 179-1eA:2000 en muestras con muescas en V de 8031034 mm³ a 23 °C (resistencia al impacto de Charpy con muesca (23 °C)). Los especímenes de prueba se prepararon por medio de moldeo por compresión de placas de 350 x 160 x 4 mm a 180 °C, utilizando una tasa de enfriamiento de 15 °C/min. Las muestras de 80 x 10 x 4 mm para el ensayo de Charpy se produjeron mediante corte por chorro de agua de la placa.

MFR₂/MFR₅/MFR_{21,6} - ISO 1133, 190 °C, con cargas de 2,16 kg/5,0 kg/21,6 kg, respectivamente, dados como g/10 min

Densidad - ISO1183

Temperatura de fusión - ISO 11357-3

Compuestos químicos

La REF es LLDPE puro sin ningún constituyente de material compuesto y con una densidad de 923 kg/m³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) 0,2 g/10 min

D es polvo de piedra y es un producto secundario de la producción de lana de roca

CCA - en un material comercial de capa de unión Borcoat™ ME0420 de Borealis utilizado como agente de acoplamiento comparativo. Borcoat™ ME0420 tiene una densidad de 934 kg/m³ y un MFR₂ de 1,2 g/10 min.

ICA - es un agente de acoplamiento inventivo de la invención y es un copolímero bimodal de LLDPE hecho en reactor con 1-buteno y con una densidad de 923 kg/m³, MFR₂ (190 °C/2,16 kg) 0,2 g/10 min, injertado con MAH (anhídrido maleico)

PA (poliamida) - Ultramid® B27E, densidad 1130 kg/m³ de BASF

MAH (anhídrido maleico) - proporcionado por ESIM Chemicals

Preparación de agente de acoplamiento de la invención (ICA)

Las composiciones de LLDPE injertado se injertaron en una extrusora de doble husillo corrotatoria de 120 mm, de la línea ZE de KraussMaffei Berstorff. La alimentación de LLDPE fue de apróx. 2000 kg/h en todos los ejemplos. El injerto se consiguió añadiendo MAH en una cantidad del 0,5 %. El iniciador de peróxido (Perkadox 14S-fl, Akzo Nobel) se disolvió en isododecano como una solución al 20 %, de la cual se añadió el 0,03 %. La temperatura en la extrusora se elevó de 170 °C en la alimentación a 200 °C en la matriz y la velocidad del husillo se estableció a 280 rpm. Se usó el mismo g-LLDPE granulado en todos los ejemplos de la invención.

Preparación de materiales compuestos

Los materiales compuestos se prepararon formando compuestos en una extrusora de doble husillo corrotaria ZSK30W de Werner Pfleiderer con una proporción L/D de 38 y un diámetro de husillo de 30 mm. Se utilizó la REF como material base en todos los ejemplos y se añadió PA o polvo de piedra como constituyentes compuestos (CO) en las cantidades indicadas en la Tabla 1.

Se produjeron muestras sin ningún agente de acoplamiento (CA) y con una resina de capa de unión comercial como agente de acoplamiento comparativo (CCA), así como con agente de acoplamiento de la invención (ICA). Las cantidades de constituyentes compuestos (CO) y de agentes de acoplamiento (CA) (%p) se basan en el peso total del material compuesto.

Los materiales se sometieron a ensayo para la resistencia al impacto de Charpy (NIS), que indica la homogeneidad del material. Cuanto mayor es la NIS, más homogéneo es el material. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Puede verse que el impacto Charpy y, por lo tanto, la compatibilidad del material se mejora para los ejemplos de la invención.

Tabla 1

	REF	CE1	CE2	IE1	CE3	CE4	IE2
CO	-	D	D	D	PA	PA	PA
Cantidad de CO/%p		20	20	20	15	15	15
CA	-	-	CCA	ICA	-	CCA	ICA
Cantidad de CA/%p	-	-	10	10	-	7,5	7,5
Impacto de Charpy/kJ/m ²	67,8	48,1	45,4	57,3	26,5	76,9	78,7

REIVINDICACIONES

1. Un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,05 a 10 g/10 min.
2. Un LLDPE, según la reivindicación 1, en donde el LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a < 1 g/10 min, preferentemente de 0,06 a 0,9 g/10 min, más preferentemente de 0,07 a 0,8 g/10 min, tal como de 0,08 a 0,6 g/10 min.
3. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la viscosidad de fundido de cizalladura cero η_0 (medida según la norma ISO 6721-1 y -10 a frecuencias de 0,05 rad/s y a 190 °C) del LLDPE es de 10000 Pa.s a 70000 Pa.s, preferentemente de 15000 Pa.s a 60000 Pa.s.
4. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho LLDPE se produce *in situ* en un proceso de polimerización multietapa.
5. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho LLDPE es bimodal.
6. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el al menos un comonomero de α -olefina es una alfa olefina C₄-C₈, preferentemente 1-butenio o 1-hexeno.
7. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho LLDPE comprende
 - i) una fracción de bajo peso molecular que es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina y
 - ii) una fracción de alto peso molecular que es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina, en donde el contenido de comonomero de la fracción de alto peso molecular ii) es igual o superior al de la fracción de bajo peso molecular i).
8. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho LLDPE está injertado con un anhídrido maleico.
9. Un LLDPE, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho g-LLDPE es para compatibilizar materiales compuestos que comprenden al menos un polímero no polar y al menos un material que es incompatible con el polímero no polar.
10. Un agente de acoplamiento que comprende un polietileno de baja densidad lineal multimodal (LLDPE) que ha sido injertado con un agente de injerto ácido para formar un LLDPE injertado (g-LLDPE), en donde dicho LLDPE es un copolímero de etileno y al menos un comonomero de α -olefina, en donde la densidad de dicho LLDPE está en el intervalo de 915 a 950 kg/m³, preferentemente de 918 a 940 kg/m³, en donde dicho LLDPE se prepara utilizando un catalizador de Ziegler-Natta y en donde dicho LLDPE tiene un MFR₂ de 0,05 a 50 g/10 min, en donde dicho LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.
11. Uso del g-LLDPE, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como un agente de acoplamiento, preferentemente en el que dicho LLDPE es el único componente polimérico en el agente de acoplamiento.
12. Uso, según la reivindicación 11, en donde dicho agente de acoplamiento se utiliza en un material compuesto, preferentemente un material compuesto que comprende un polímero no polar y al menos un constituyente que es incompatible con el mismo.
13. Un material compuesto que comprende un agente de acoplamiento, en donde dicho agente de acoplamiento comprende, preferentemente consiste en, el g-LLDPE, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
14. Un material compuesto, según la reivindicación 13, que comprende además un polímero no polar y al menos un constituyente que es incompatible con el mismo.
15. Un proceso para producir un LLDPE injertado, que comprende:
 - a. producir un LLDPE, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en un proceso que comprende las etapas de:
 - (i) homopolimerizar etileno o copolimerizar etileno y al menos un comonomero de α -olefina en una primera etapa de polimerización en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta para producir un primer homo o copolímero de etileno;

- (ii) copolimerizar etileno y al menos un comonómero de α -olefina en una segunda etapa de polimerización en presencia del primer homo o copolímero de etileno y el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en la etapa (i), para producir dicho LLDPE que comprende el primer homo o copolímero de etileno y un segundo copolímero de etileno, en donde el contenido de comonómero del segundo copolímero de etileno es igual o superior, preferentemente superior, que el contenido de comonómero del primer homo o copolímero de etileno, y
- 5 en donde la primera etapa de polimerización puede ser realizada en una o dos etapas de polimerización, preferiblemente en una etapa en un reactor de bucle, y la segunda etapa de polimerización se realiza en un reactor de fase de gas; y
- 10 b. injertar el LLDPE obtenido del reactor de polimerización con un agente de injerto ácido, preferentemente anhídrido maleico.
16. Un proceso, según la reivindicación 15, en donde el primer homo o copolímero de etileno tiene una densidad de 920 a 980/m³kg/m³ y/o un caudal de fusión MFR₂ de al menos 10 g/10 min.
- 15