(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 532 105**

(51) Int. CI.:

C08L 23/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/US2011/041718**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12005974**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11730495 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **21.02.2018 EP 2591050**

(54) Título: **Mezclas de polímeros de etileno y artículos orientados con mejor resistencia a la contracción**

(30) Prioridad:

06.07.2010 WO PCT/ES2010/070466

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
16.05.2018

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

(72) Inventor/es:

SANDKUEHLER, PETER y
MARTIN, JILL

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

DESCRIPCIÓN

Mezclas de polímeros de etileno y artículos orientados con mejor resistencia a la contracción

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un artículo orientado en forma de monofilamentos o césped artificial que comprende una composición de polímero de etileno multimodal y a un proceso para formar el artículo orientado.

Antecedentes de la invención

Históricamente, los polímeros de etileno usados para películas, fibras, monofilamentos, y cintas orientados eran polietilenos unimodales que tienen una densidad alta, por ejemplo, por encima de 0,945 g/cm^3.

Más recientemente, se han propuesto mezclas bimodales o multimodales de polímeros de etileno específicos para aplicaciones de películas y fibras, con una variedad de composiciones de componentes y propiedades físicas diferentes. Por ejemplo, los documentos EP 696300 y US 6316549 (Chum et al.) enseñan la fabricación de películas y fibras a partir de mezclas de uno o más polímeros de etileno homogéneamente ramificados con uno o más polímeros de etileno heterogéneamente ramificados. Esas mezclas se pueden preparar in situ (por ejemplo, en un proceso de polimerización con reactores múltiples) o mezclando polímeros de etileno polimerizados por separado. Similarmente, el documento US 5844045 (Kolthammer et al.) enseña que tales mezclas se pueden fabricar in situ en un proceso de polimerización multi-etapa.

El documento US 6015617 (Maugans et al.) enseña que el uso de diversas mezclas multimodales de polímeros de etileno específicos (tales como copolímeros homogéneos de etileno catalizados por metalocenos que tienen una densidad <0,90 g/cm^3, con un polímero de etileno heterogéneo catalizado según Ziegler-Natta que tiene una densidad de 0,935 a 0,955 g/cm^3) puede mejorar el comportamiento enlazante de las películas o fibras o artículos rotomoldeados fabricados a partir de tales mezclas.

El documento EP 898586 (Jacobson et al.) enseña la fabricación de películas y otros artículos fabricados a partir de un intervalo amplio de mezclas producidas a partir de (a) ciertos copolímeros de etileno, catalizados por metalocenos, que tienen una estrecha distribución de pesos moleculares y una distribución única de contenido en comonómeros, y (b) uno o más de entre otros polímeros a base de etileno tales como polímeros catalizados según Ziegler-Natta y/o polímeros de etileno lineales o sustancialmente lineales catalizados por metalocenos.

Los documentos EP 1378592 (Slootweg et al.) y WO 2008/098905 (Buriani et al.) enseñan ciertas mezclas poliméricas bimodales para usar en la producción de fibras sintéticas para césped artificial, en donde las mezclas comprenden un primer componente de poli(propileno) o poli(etileno) y un segundo componente plastomérico catalizado por metalocenos (tal como una poliolefina catalizada por metalocenos o por catalizadores de un solo centro activo).

El documento WO2006/053709 (Lambert et al.) enseña cintas y fibras estiradas producidas a partir de mezclas de un componente que tiene una densidad de 0,91 a 0,95 g/cm^3 y un segundo componente que tiene una densidad >0,955 g/cm^3. El documento EP 1833907 (Lambert et al.) enseña la fabricación de cintas, películas y césped artificial a partir de mezclas bicomponentes de componentes catalizados según Ziegler-Natta - uno que tiene una densidad de 0,92 a 0,94 g/cm^3 y el otro que tiene una densidad de 0,937 a 0,972 g/cm^3.

El documento EP 1972703 (Van Pardon et al.) enseña la fabricación de películas, cintas y monofilamentos con mezclas (que tienen una densidad global de 0,915 a 0,938) producidas a partir de componentes catalizados según Ziegler-Natta, uno llamado znLLDPE y el otro llamado znPE. Igualmente el documento EP1972704 (Van Pardon et al.) enseña la fabricación de películas, cintas y monofilamentos con mezclas producidas a partir de componentes catalizados por metalocenos, uno llamado mLLDPE y el otro llamado mPE, uno de los cuales puede tener una densidad de 0,900 a 0,930 g/cm^3, y el otro que tiene una densidad de 0,930 a 0,980 g/cm^3. Estas patentes discuten también un componente "prepolímero" opcional, para cuya descripción ambas patentes remiten al documento WO9618662.

El documento WO90/03414 (Stehling et al.) enseña diversas mezclas bimodales y trimodales de polímeros de etileno lineales que tienen distribuciones de pesos moleculares y composiciones muy estrechas. Los componentes de las mezclas pueden tener una variedad de densidades, tales como en los intervalos de 0,85 a 0,90 g/cm^3, de 0,900 a 0,915 g/cm^3, de 0,915 a 0,940 g/cm^3, y por encima de 0,940 g/cm^3.

En las siguientes referencias se describen composiciones poliméricas, películas y/o revestimientos adicionales: Patente de U.S. 5.986.028, y Publicaciones Internacionales Nos. WO 2006/091310, WO 2004/026955 y WO 1998/21276.

Desgraciadamente el comportamiento de los correspondientes polímeros de etileno ha sido insatisfactorio en ciertas aplicaciones de artículos orientados, tales como el césped artificial. El poli(etileno) lineal de baja densidad (LLDPE) a densidades por debajo de 0,925 g/cm^3, cuando se extrude en cintas o fibras orientadas, muestra típicamente altos

valores de contracción tales como 10 por ciento o mayores. Esta contracción da frecuentemente por resultado problemas de funcionamiento durante el uso final de tales cintas, tales como las fibras de monofilamentos para aplicaciones de césped artificial, en donde la memoria elástica inducida térmicamente da por resultado la ondulación y/o torsión de las fibras. Este problema de contracción se agrava cuando un polímero de etileno elastomérico, catalizado por metalocenos, se mezcla con el LLDPE con el fin de mejorar la recuperación elástica (o resiliencia) de las fibras.

En consecuencia, hay una continua necesidad de desarrollar polímeros que se puedan modelar en artículos orientados que tienen una combinación y equilibrio de propiedades muy deseados (por ejemplo, menor contracción y por tanto mayor estabilidad dimensional y menores efectos en la memoria elástica, aunque manteniendo también o mejorando la resistencia a la tracción y alargamiento residual) en comparación con los correspondientes polímeros a base de etileno.

Hemos inventado ciertas composiciones de polímeros de etileno multimodales que inesperadamente mejoran el comportamiento en la contracción, mejorando también el comportamiento en la resistencia a la tracción y alargamiento residual de artículos orientados producidos a partir de esas composiciones.

Compendio de la invención

Esta invención proporciona un artículo orientado en forma de monofilamentos o césped artificial fabricado a partir de una mezcla polimérica que comprende:

1. (a) 20 a 50 partes de un primer componente (A) que comprende un polímero de etileno homogéneo, preferiblemente lineal o sustancialmente lineal, que tiene una densidad entre 0,85 y 0,905 g/cm^3, y una Mw/Mn menor que 3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 minutos; y

2. (b) 30 a 80 partes de un segundo componente (B) que comprende un polímero de etileno heterogéneo ramificado, que tiene una densidad entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, y una Mw/Mn mayor que 3,5, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 gm/10 minutos; y

3. (c) 2 a 25 partes de un tercer componente (C) que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cm^3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos.

Preferiblemente el artículo tiene:

1. (i) una contracción térmica (tal como se mide tomando el % de reducción de longitud de 1 metro de filamento tras insertarlo en aceite de silicona caliente a 90ºC durante 20 segundos), que no es superior al 75% de un artículo dimensionado y orientado comparativamente, fabricado a partir de una composición polimérica que comprende solo el primer y segundo componente, y

2. (ii) una blandura (cuando se mide por la prueba de tracción y calculando la rigidez de la cinta orientada: La resistencia a la tracción y el alargamiento residual se miden en un medidor Zwick de tracción sobre una longitud de filamento de 260 mm y un ritmo de extensión con velocidad = 250 mm/min hasta la rotura de filamento. Se define la resistencia a la tracción como la fuerza de tracción en ruptura dividida por el peso lineal (dtex). El alargamiento residual es la deformación en ruptura de la fibra. El inicial (0/0) y primer punto de datos (F/L) de la curva de tracción se usan para calcular la rigidez dividiendo la resistencia a la tracción (cN/tex) de la cinta a una extensión de 20 mm por esta misma extensión, obteniendo una rigidez de cinta k, expresada en unidades de cN/tex/mm.), que no es menos del 15% de la blandura de ese artículo comparablemente dimensionado y orientado (como se ha discutido anteriormente), y

una densidad menor que 0,925 g/cc.

Preferiblemente también, la mezcla polimérica del artículo tiene una relación entre rigidez, en cN/tex/mm, y densidad, en g/cm^3, tal que rigidez ≤ 4,8364(densidad) - 4,3324, preferiblemente tal que rigidez ≤ 1,2151(densidad) – 1,0225.

El artículo puede estar en forma de una lámina de material compuesto tejida o entrecruzada, monofilamentos, hilo de césped artificial, una película orientada bi-axialmente, o una película elástica.

En otra realización, la invención es un proceso para formar un artículo orientado descrito anteriormente en el que:

(a) el primer y segundo componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (AB), y

(b) el tercer componente (C) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el tercer componente se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AB) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

Preferiblemente, (a) el primer y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente mezcla (AC), y

(b) el segundo componente (B) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el segundo componente (B) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AC) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

Preferiblemente también, (a) el segundo y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (BC), y

(b) el primer componente (A) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el primer componente (A) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (BC) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

El tercer componente puede ser un polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal que tiene una Mw/Mn menor que 3, o el tercer componente puede ser un polímero heterogéneo que tiene una Mw/Mn mayor que 3,5.

En otra realización más, la invención es un artículo orientado descrito anteriormente fabricado a partir de una mezcla polimérica, en donde la mezcla comprende al menos dos picos de fusión A y B por DSC, en donde un pico A ocurre a 120ºC o temperatura superior, y en donde el pico A está al menos 15ºC por encima del pico B.

Preferiblemente la mezcla comprende:

(a) 20 a 50 partes de un primer componente (A) que comprende un polímero de etileno homogéneo que tiene una densidad entre 0,85 y 0,905 g/cm^3, y una Mw/Mn menor que 3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 minutos; y

(b) 30 a 80 partes de un segundo componente (B) que comprende un polímero de etileno heterogéneo ramificado, que tiene una densidad entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, y una Mw/Mn mayor que 3,5, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 g/10 minutos; y

(c) 2 a 25 partes de un tercer componente (C) que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cm^3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos.

Breve descripción de los dibujos

Ninguno

Descripción de realizaciones de la invención

A menos que se afirme lo contrario, esté implícito por el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

Como se ha discutido anteriormente, la invención proporciona un artículo orientado que se fabrica a partir de una mezcla polimérica que comprende:

(a) 20 a 50 partes de un primer componente (A) que comprende un polímero de etileno homogéneo que tiene una densidad entre 0,85 y 0,90 g/cm^3, y una Mw/Mn menor que 3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 minutos; y

(b) 30 a 80 partes de un segundo componente (B) que comprende un polímero de etileno heterogéneo ramificado, que tiene una densidad entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, y una Mw/Mn mayor que 3,5, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 g/10 minutos; y

(c) 2 a 25 partes de un tercer componente (C) que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cm^3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos.

En una realización, la mezcla polimérica tiene una relación entre rigidez, en cN/tex/mm, y densidad, en g/cm^3, tal que rigidez ≤ 4,8364(densidad) - 4,3324, preferiblemente tal que rigidez ≤ 1,2151(densidad) – 1,0225.

En una realización, el artículo está en forma de monofilamentos.

En una realización, el artículo está en forma de césped artificial.

En una realización, el polímero de etileno homogéneo del primer componente es un copolímero de etileno sustancialmente lineal.

En una realización, el polímero de etileno homogéneo del primer componente es un copolímero de etileno lineal.

En una realización, el polímero de etileno del tercer componente es un polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal que tiene una Mw/Mn menor que 3.

En una realización, el polímero de etileno del tercer componente es un polímero heterogéneo que tiene una Mw/Mn mayor que 3,5.

La invención proporciona también un proceso para formar un artículo orientado de la invención, en el que:

(a) el primer y segundo componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (AB), y

(b) el tercer componente (C) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el tercer componente se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AB) para formar la mezcla polimérica como se ha discutido anteriormente, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

La invención proporciona también un proceso para formar un artículo orientado de la invención, en el que:

(a) el primer y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (AC), y

(b) el segundo componente (B) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el segundo componente (B) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AC) para formar la mezcla polimérica como se ha discutido anteriormente, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

La invención proporciona también un proceso para formar un artículo orientado de la invención, en el que:

(a) el segundo y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (BC), y

(b) el primer componente (A) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el primer componente (A) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (BC) para formar la mezcla polimérica como se ha discutido anteriormente, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

La invención proporciona también un artículo orientado en forma de monofilamentos o césped artificial que se fabrica a partir de una mezcla polimérica, en donde la mezcla comprende al menos dos picos de fusión A y B por DSC, en donde un pico A ocurre a 120ºC o temperatura superior, y en donde el pico A está al menos 15ºC por encima del pico B, comprendiendo la mezcla:

1. (a) 20 a 50 partes de un primer componente (A) que comprende un polímero de etileno homogéneo que tiene una densidad entre 0,85 y 0,90 g/cm^3, y una Mw/Mn menor que 3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 minutos; y

2. (b) 30 a 80 partes de un segundo componente (B) que comprende un polímero de etileno heterogéneo ramificado, que tiene una densidad entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, y una Mw/Mn mayor que 3,5, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 g/10 minutos; y

3. (c) 2 a 25 partes de un tercer componente (C) que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cm^3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos.

Un artículo de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un artículo de la invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Un proceso de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Un proceso de la invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Una mezcla polimérica de la invención puede comprender cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

Una mezcla polimérica de la invención puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Definiciones

El término " que comprende" y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o proceso, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o proceso, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o proceso que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente además de en cualquier combinación.

Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica," significan generalmente una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (no fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede ser o no de fases separadas. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia de transmisión electrónica, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "comparable" significa similar o como.

El término "composición," incluye una mixtura de materiales (tal como una mezcla) que comprenden la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de la interacción y reacción entre los materiales de la composición.

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo de monómero. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", "copolímero", "terpolímero" así como "interpolímero".

Las expresiones "polímero a base de etileno", "polímero de etileno", y expresiones similares, se refieren a un polímero que contiene más del 50% en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Un homopolímero de etileno es un polímero a base de etileno.

La expresión "interpolímero de etileno/α-olefina" se refiere a un interpolímero que contiene al menos 50 por ciento en moles de monómeros de etileno polimerizados (basado en la cantidad total de los monómeros polimerizables), y al menos una α-olefina que tiene 3 o más átomos de carbono.

El término "homopolímero" es un polímero que contiene solamente un solo tipo de monómero.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de dos monómeros diferentes) así como el término "terpolímero" (que se emplea usualmente para referirse a un polímero preparado a partir de tres tipos diferentes de monómeros). También incluye polímeros elaborados por polimerización de cuatro o más tipos de monómeros.

La expresión "artículo orientado" se refiere a, por ejemplo, una película de hendiduras, cinta, hilo, fibra, o filamento, cada uno de los cuales, después del enfriamiento de la masa fundida en un estado sólido, se transporta a través de un primer rodillo (rollo), que funciona a una velocidad v0, a, opcionalmente, uno o más rodillos (rollos) posteriores, unidades de estiramiento (p. ej. horno(s) de aire caliente) y/u otros rodillos (rollos) tras la(s) unidad(es) de estiramiento, a un rodillo final (rollo) que funciona a una velocidad v1, que es al menos dos veces más rápida que v0, que cumple la siguiente ecuación: v1/v0 > 2. Los rodillos entre v0 y v1 pueden tener velocidades más altas o más bajas que v1, siempre que se cumpla la relación v1/v0 >2.

Mezclas inventivas

Las composiciones poliméricas de esta invención (o "mezclas de la invención") comprenden mezclas de al menos un polímero de etileno de cada una de las categorías de polímeros descritos más adelante como Componentes A, B, y C. Las mezclas de la invención se pueden producir a partir de componentes que se han fabricado por separado y después se han mezclado, o las mezclas de la invención se pueden producir a partir de componentes algunos de los cuales se han mezclado in situ durante la polimerización de uno o más de los polímeros componentes. Por ejemplo, pero no a modo de limitación, una mezcla de la invención se puede producir mezclando una mezcla fabricada in situ de Componentes A y B (tal como se describe en el documento US 5844045 (Kolthammer et al.) o US 6316549

(Chum et al.)) con un Componente C fabricado por separado. Las mezclas in situ adecuadas de polímeros de etileno útiles como Componentes A y B de las mezclas de la invención incluyen los polímeros de etileno comercializados por The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de "ELITE."

Las mezclas de la invención comprenden de 20 a 50 partes de Componente A, de 30 a 80 partes de Componente B, y de 2 a 25 partes de Componente C. En algunas realizaciones, las mezclas de la invención comprenden de 25 a 45 partes de Componente A, de 35 a 70 partes de Componente B, y de 5 a 20 partes de Componente C. En otras realizaciones, las mezclas de la invención comprenden de 30 a 50 partes de Componente A, de 30 a 50 partes de Componente B, y de 5 a 20 partes de Componente C. En otras realizaciones más, las mezclas de la invención comprenden de 35 a 45 partes de Componente A, de 35 a 45 partes de Componente B, y de 5 a 20 partes de Componente C. En otras realizaciones preferidas, las mezclas de la invención comprenden de 25 a 35 partes de Componente A, de 50 a 70 partes de Componente B, y de 10 a 20 partes de Componente C.

La densidad global de las mezclas de la invención debe estar entre 0,89 y 0,925 g/cm^3, preferiblemente entre 0,90 y 0,925 g/cm^3, más preferiblemente entre 0,905 y 0,925 g/cm^3, y especialmente entre 0,91 y 0,925 g/cm^3.

El índice de fluidez global (I_2) de las mezclas de la invención debe estar entre 0,5 y 10 g/10 minutos; preferiblemente entre 1 y 8 g/10 minutos, más preferiblemente entre 1,5 y 6 g/10 minutos, y especialmente entre 2 y 5 g/10 minutos.

Componente A

El Componente A comprende uno o más polímeros de etileno homogéneos que tienen densidades entre 0,85 y 0,91 g/cm^3, distribuciones de pesos moleculares (Mw/Mn) menores que 3, e índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 min. La densidad del Componente A es preferiblemente entre 0,86 y 0,91 g/cm^3, más preferiblemente entre 0,87 y 0,91 g/cm^3, y especialmente entre 0,89 y 0,91 g/cm^3. El índice de fluidez (I_2) del Componente A es preferiblemente entre 0,5 y 4 g/10 minutos, más preferiblemente entre 0,5 y 3 g/10 minutos, y especialmente entre 1 y 3 g/10 minutos.

El Componente A puede ser uno o más interpolímeros de etileno/α-olefina lineales homogéneamente ramificados, tales como los polímeros de poli(etileno) lineales de baja densidad producidos usando procesos de polimerización y catalizadores con distribución de ramificación uniforme (es decir, homogénea) (tal como se describen en el documento US 3.645.992 (Elston)), en los que el comonómero se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de interpolímero determinado y donde sustancialmente todas las moléculas interpoliméricas tienen la misma relación etileno/comonómero dentro de ese interpolímero, pero ese interpolímero no tiene esencialmente ramificaciones de cadenas largas. Estos interpolímeros comprenden etileno con al menos una α-olefina(C3-C20) y/o diolefina(C4-C18). Los comonómeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferiblemente propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Se prefieren especialmente los materiales copolímeros de etileno y 1-octeno.

Alternativamente o además, el Componente A puede ser uno o más interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados que tienen ramificaciones de cadenas largas, tales como los descritos en los documentos US 5.272.236 (Lai et al.) y/o 5.278.272 (Lai et al.).

Adecuados polímeros de etileno para el Componente A incluyen los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales comercializados por The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de "ENGAGE." Estos interpolímeros comprenden etileno con al menos una α-olefina(C3-C20) y/o diolefina(C4-C18). Los comonómeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferiblemente propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Se prefieren especialmente los materiales copolímeros de etileno y 1-octeno.

Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómeros que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal," normalmente hace referencia a un polímero que está sustituido, por término medio, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos" a "3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos". La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbonos de una ramificación de cadena corta formada a partir de la incorporación de un comonómero en la cadena principal de polímero.

Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales homegéneamente ramificados forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Estos difieren sustancialmente de los interpolímeros de etileno/α-olefina lineales homogéneamente ramificados, como se ha discutido anteriormente, y, además, no están en la misma clase que los polímeros heterogéneos de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta", (por ejemplo, poli(etileno) de densidad ultrabaja (ULDPE, por sus siglas en inglés), poli(etileno) lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) o poli(etileno) de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), preparados, por ejemplo, usando la técnica descrita por Anderson et al. en la patente de U.S. 4.076.698); ni son de la misma clase que los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres, a alta presión, tales como,

por ejemplo, poli(etileno) de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA).

Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales, homogéneamente ramificados, tienen excelente procesabilidad, incluso aunque tienen una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de índices de fluidez de la masa fundida (I10/I2), según la norma ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variarse ampliamente y esencialmente independientemente de la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn o MWD). Este sorprendente comportamiento es contrario a los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en el documento U.S. 3.645.992, y a los interpolímeros de poli(etileno) lineales heterogéneamente ramificados "polimerizados según Ziegler-Natta", tales como los descritos, por ejemplo, por Anderson et al. en el documento U.S. 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ramificados homogéneamente o heterogéneamente) tienen propiedades reológicas tales que, al aumentar la distribución de pesos moleculares, el valor I10/I2 también aumenta.

Se pueden determinar ramificaciones de cadena larga mediante el uso de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C, y se pueden cuantificar usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3)1989, p. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación sobre gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser a ángulo bajo (GPCLALLS) y cromatografía de permeación sobre gel, acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes, han sido bien documentados en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G.H. y Stockmayer, W.H., J. Chem. Phys., 17,1301 (1949) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, New York (1991) pp.103-112.

En contraste con la expresión "polímero de etileno sustancialmente lineal", la expresión "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio inferior a 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos en total.

El Componente A puede ser también o incluir uno o más copolímeros olefínicos de bloques, tales como los descritos en el documento US 7.355.089.

Los adecuados polímeros de etileno de bloques para el Componente A incluyen los copolímeros olefínicos de bloques comercializados por The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de "INFUSE."

Componente B

El Componente B comprende uno o más polímeros de etileno heterogéneos ramificados que tienen densidades entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, distribuciones de pesos moleculares (Mw/Mn) mayores que 3,5, e índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 g/10 minutos. La densidad del Componente B es preferiblemente entre 0,91 y 0,96 g/cm^3, más preferiblemente entre 0,91 y 0,95 g/cm^3, y especialmente entre 0,91 y 0,94 g/cm^3. El índice de fluidez (I_2) del Componente B es preferiblemente entre 0,5 y 8 g/10 minutos, más preferiblemente entre 0,8 y 6 g/10 minutos, y especialmente entre 1 y 6 g/10 minutos.

Los polímeros de etileno adecuados para el Componente B incluyen los polímeros LLDPE comercializados por The Dow Chemical Company bajo el nombre comercial de DOWLEX, los interpolímeros de etileno/α-olefina LDPE descritos en el documento US 4.076.698, y el polímero de etileno LLDPE comercializado por Union Carbide Corporation bajo el nombre comercial de "FLEXOMER".

Estos interpolímeros comprenden etileno con al menos una α-olefina(C3-C20) y/o diolefina(C4-C18). Los comonómeros preferidos incluyen propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferiblemente propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Los interpolímeros de etileno heterogéneamente ramificados pueden prepararse usando sistemas catalizadores de Ziegler-Natta. Tanto la distribución de pesos moleculares como la distribución de ramificaciones de cadena corta, que surgen de la copolimerización de la α-olefina (o comonómero), son relativamente anchas en comparación con los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales homogéneamente ramificados y los lineales homogéneamente ramificados. Los interpolímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados pueden fabricarse en un proceso en fase de disolución, suspensión o gaseosa usando un catalizador de Ziegler-Natta. Por ejemplo, véase la patente de U.S. Nº 4.339.507.

Los interpolímeros basados en etileno lineales heterogéneamente ramificados se diferencian de los interpolímeros basados en etileno homogéneamente ramificados principalmente en su distribución de ramificaciones de comonómeros. Por ejemplo, los interpolímeros heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones en la que las moléculas de polímero no tienen la misma relación de etileno a comonómero. Por ejemplo, los materiales polímeros de LLDPE ramificados de forma heterogénea tienen una distribución de ramificaciones que incluye una porción muy ramificada (similar a un poli(etileno) de muy baja densidad), una porción moderadamente ramificada (similar a un poli(etileno) moderadamente ramificado) y una porción esencialmente lineal (similar a un material homopolímero lineal de poli(etileno)).

Como se ha descrito antes, los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados, se preparan normalmente con un sistema catalizador de Ziegler/Natta. Estos interpolímeros lineales carecen de ramificaciones de cadena larga, o de cantidades medibles de ramificaciones de cadena larga, como se ha descrito anteriormente.

Los interpolímeros basados en etileno heterogéneamente ramificados incluyen, pero sin limitarse a ellos, poli(etileno) lineal de densidad media (LMDPE), poli(etileno) lineal de baja densidad (LLDPE), poli(etileno) de muy baja densidad (VLDPE) y poli(etileno) de densidad ultra baja (ULDPE). Los polímeros comerciales incluyen resinas de poli(etileno) DOWLEX, resinas de poli(etileno) ATTANE, resinas de poli(etileno) TUFLIN, y resinas de poli(etileno) FLEXOMER (todas de The DOW Chemical Company), y polímeros LLDPE ESCORENE (de Exxon Mobil).

Componente C

El Componente C comprende uno o más polímeros de etileno que tienen densidades mayores que 0,945 g/cm^3 e índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos. La densidad del Componente C es preferiblemente entre 0,945 y 0,965 g/cm^3, más preferiblemente entre 0,95 y 0,965 g/cm^3, y especialmente entre 0,952 y 0,96 g/cm^3. El índice de fluidez (I_2) del Componente C es preferiblemente entre 0,1 y 8 g/10 minutos, más preferiblemente entre 0,5 y 5 g/10 minutos, y especialmente entre 0.8 y 4 g/10 minutos.

El Componente C puede ser uno o más homopolímeros o interpolímeros de etileno lineales o sustancialmente lineales homogéneos ramificados, de alta densidad, (tal como se describe en el documento US 5.272.236 o US 5.2787.272) que tienen una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que 3, o uno o más homopolímeros o interpolímeros de etileno ramificados heterogéneos (tal como se describe en el documento US 4.076.698 que tienen una Mw/Mn mayor que 3,5, o alguna combinación de esos polímeros.

Los polímeros de etileno adecuados para el Componente C incluyen los interpolímeros de etileno/α-olefina de alta densidad descritos en el documento EP 898586 (Jacobson et al.), y el polímero de etileno de alta densidad comercializado por Borealis bajo la denominación "VL5580".

Fabricación de Componentes y Mezclas

Las mezclas se pueden preparar mezclando o amasando los componentes respectivos a una temperatura aproximadamente igual o superior a la temperatura de fusión de uno o más componentes. Para la mayoría de los componentes, esta temperatura puede estar por encima de 150ºC, lo más generalmente por encima de 180ºC, y lo más preferiblemente por encima de 200ºC. Puede emplearse equipo típico de mezcla o amasado de polímero que sea capaz de alcanzar las temperaturas deseadas y plastificar en fundido la mezcla. Estos incluyen molinos, amasadoras, extrusores (tanto de un único husillo como de husillo doble), mezcladoras de Banbury, calandradoras y similares. La secuencia de mezcla y el método pueden depender de la composición final. También puede emplearse una combinación de mezcladores por cargas Banbury y mezcladores continuos, tal como un mezclador Banbury seguido por un molino mezclador seguido por un extrusor.

Aditivos y Otros Componentes Opcionales

Se pueden incluir aditivos y adyuvantes en las composiciones. Los aditivos adecuados incluyen cargas, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o red de acero y cordón de nailon o poliéster, nanopartículas, arcillas, etc.; agentes mejoradores de la pegajosidad, aceites diluyentes, incluyendo aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros de acuerdo con las realizaciones de la invención, con tal de que tales aditivos y adyuvantes no interfieran con las propiedades deseadas de las mezclas de la invención.

Las composiciones pueden contener también aceites de procesamiento, plastificantes y aditivos de procesamiento. Los aceites de procesamiento de caucho que tienen una denominación ASTM determinada y los aceites de procesamiento parafínicos, nafténicos o aromáticos son todos adecuados para su utilización. Generalmente se utilizan de 0 a 150 partes, más preferiblemente 0 a 100 partes y lo más preferiblemente de 0 a 50 partes de aceite por 100 partes de polímero completo. Cantidades mayores de aceite pueden tender a mejorar el procesado del producto resultante a expensas de algunas propiedades físicas. Auxiliares de procesado adicionales incluyen ceras convencionales, sales de ácidos grasos, tales como estearato de calcio o estearato de zinc, (poli)alcoholes incluyendo glicoles, éteres de (poli)alcohol, que incluyen glicoléteres, (poli)ésteres, que incluyen (poli)glicolésteres y derivados de sales metálicas, especialmente de sal de metales del Grupo 1 o 2 o zinc, de los mismos.

Las composiciones de la invención pueden contener también agentes anti-ozono o antioxidantes que son conocidos por los químicos de polímeros de experiencia ordinaria. Los agentes anti-ozono pueden ser protectores físicos, tales como materiales céreos que alcanzan la superficie y protegen la parte del oxígeno u ozono o pueden ser protectores químicos que reaccionan con el oxígeno o el ozono. Los protectores químicos adecuados incluyen fenoles estirenados, fenol octilado butilado, di(metilbencil)fenol butilado, p-fenilendiaminas, productos de reacción butilados de p-cresol y diciclopentadieno (DCPD), antioxidantes polifenólicos, derivados de hidroquinona, quinolina, antioxidantes de difenileno, antioxidantes de tioéster y mezclas de los mismos. En algunas aplicaciones, los antioxidantes y agentes antiozono usados serán preferiblemente que no coloreen y no migratorios.

Para proporcionar estabilidad adicional frente a la radiación UV, también pueden usarse estabilizantes, frente a la luz, de aminas impedidas (HALS) y absorbentes de UV. Se puede incluir adicionalmente un ácido de Lewis con un compuesto HALS con el fin de obtener una calidad superficial superior, como se describe en el documento US 6051681.

En algunas realizaciones, se pueden usar proceso(s) de mezcla adicional(es) para pre-dispersar los antioxidantes, agentes anti-ozono, negro de humo, absorbentes de UV, estabilizantes frente a la luz y/u otros aditivos o adyuvantes para formar una mezcla madre, y posteriormente formar las composiciones.

Cuando las composiciones se usan para producir hilo de césped artificial, los aditivos pueden contener pigmentos (tales como pigmentos verdes, azules, blancos y/o amarillos), un estabilizante frente al UV (tal como HALS), y aditivos de procesamiento (tales como un fluoroelastómero). Uno o más de los aditivos deseados se puede combinar primero en una mezcla madre, por ejemplo una mezcla madre que comprende 30 a 70 por ciento en peso de pigmento, 10 a 60 por ciento en peso del estabilizante frente al UV, y 10 a 50 por ciento en peso del aditivo de procesamiento. La mezcla madre se puede mezclar después con los otros componentes de las mezclas de la invención para dar por resultado las concentraciones siguientes: pigmento entre 2 y 7 por ciento en peso, estabilizante frente al UV entre 5000 y 15000 ppm en peso, y aditivo de procesamiento entre 0,1 y 1,0 por ciento en peso. Los aditivos se pueden añadir también por separado.

Las composiciones se pueden reticular también por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, u otra técnica de reticulación. Los polímeros también pueden modificarse químicamente, tal como por injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Artículos Fabricados y Usos Finales

Fibras: Las fibras que se pueden preparar a partir de las mezclas incluyen fibras discontinuas, de estopa, multicomponentes, con núcleo/envoltura, retorcidas y de monofilamentos. Los procesos adecuados para formar fibras incluyen técnicas de hilado no tejido, y de soplado de masa fundida, como se describe en los documentos US 4.430.563; 4.663.220; 4.668.566; y 4.322.027; fibras hiladas en gel, como se describe en el documento US 4.413.110; telas tejidas y no tejidas, como se describe en el documento US 3.485.706; o estructuras producidas a partir de estas fibras, que incluyen mezclas con otras fibras tales como poliéster, nailon o algodón.

Los siguientes artículos orientados se pueden producir también a partir de las composiciones enseñadas en la presente memoria: cintas, monofilamentos, césped artificial y láminas tejidas.

Las composiciones que comprenden los polímeros olefínicos se pueden conformar en los artículos fabricados, tales como los mencionados previamente usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales, que son bien conocidas por los expertos en la técnica del procesamiento de poliolefinas.

Métodos de Ensayo

Peso Lineal: El peso lineal (en dtex) de un monofilamento es igual al peso de 50 metros del monofilamento.

Contracción: La contracción de un monofilamento (expresada como el porcentaje de reducción en longitud de una muestra de 1 metro del monofilamento) se mide sumergiendo el monofilamento durante 20 segundos en un baño de aceite de silicona mantenido a 90ºC.

Resistencia a la Tracción y Alargamiento Residual: La resistencia a la tracción y el alargamiento residual de un monofilamento se determinan usando un medidor Zwick de tracción operando sobre una longitud de 260 mm del monofilamento, y usando una velocidad de extensión de 250 mm/minuto hasta que el filamento se rompe. La resistencia a la tracción (en cN/dtex) es la "fuerza de tracción (en cN) en ruptura" dividida por el "peso lineal (en dtex)". El alargamiento residual (como porcentaje de la longitud original) es el porcentaje de extensión de la longitud original en ruptura del filamento.

Densidad: Las muestras para la medida de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las medidas se realizan en una hora de prensado de muestra usando la norma ASTM D792, proceso B.

Indice de Fluidez: El índice de fluidez, o I_2, se mide según la norma ASTM D 1238, condiciones 190ºC/2,16 kg. El I_{10} se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/10 kg.

Calorimetría de Barrido Diferencial

La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) se puede usar para medir la conducta de fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se usa, por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispostivo automático de toma de muestras. Durante la prueba se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona como masa fundida a una película delgada a aproximadamente 175°C; posteriormente, se enfría al aire la muestra fundida hasta temperatura ambiente (~25°C). Se extrae una muestra de "3-10 mg", de 6 mm de diámetro,

a partir del polímero enfriado, se pesa y se coloca en una cazoleta de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se engarza. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

La conducta térmica de la muestra se determina subiendo y bajando una rampa de temperatura de la muestra para crear un perfil de "flujo de calor frente a la temperatura". Primero se calienta la muestra rápidamente a 180ºC y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de retirar su historia térmica. A continuación, se enfría la muestra hasta -40ºC, a una velocidad de enfriamiento de 10ºC/minuto, y se mantiene en condiciones isotérmicas a -40ºC durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento.

La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la masa fundida. Los valores determinados son temperatura del pico de fusión (T_m), temperatura del pico de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de poli(etileno) usando la Ecuación (1):

$$\% \text{ Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100 \qquad \text{(Ec. 1)}$$

El calor de fusión (H_f) y la temperatura del pico de fusión se indican a partir de la curva de segundo calor. La temperatura del pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Determinación Convencional de GPC $M_{w\text{-}gpc}$

Para obtener los valores de $M_{w\text{-}gpc}$, el sistema cromatográfico consiste en un Polymer Laboratories Model PL-210 o un Polymer Laboratories Model PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140ºC. Se usan tres columnas Mixed-B de Polymer Laboratories de 10-μm, con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mL de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT, por sus siglas en inglés). Las muestras se preparan agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es 100 microlitros y el caudal es 1,0 mL/min. El calibrado de la serie de columnas GPC se realiza con veintiún patrones de poli(estireno) de estrecha distribución de pesos moleculares comprados de Polymer Laboratories. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poli(estireno) se convierten en pesos moleculares de poli(etileno) usando la Ecuación 2:

$$M_{poli(etileno)} = A(M_{poli(estireno)})^B \qquad \text{(Ec. 2)}$$

en donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se determina un polinomio de tercer orden para obtener el calibrado logarítmico de pesos moleculares como una función del volumen de elución. Se llevan a cabo cálculos de peso molecular equivalente de poli(etileno) usando software Viscotek TriSEC Versión 3.0. La precisión del peso molecular medio ponderado ΔM_w es excelente en <2,6%.

Ejemplos

Se proporcionan los ejemplos siguientes para ilustrar la fabricación de las mezclas y artículos fabricados. Se hacen ciertos ejemplos comparativos con algunos polímeros existentes. Se presentan ejemplos para ilustrar realizaciones de la invención, pero no se pretende que limiten la invención a las realizaciones específicas expuestas. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se dan intervalos numéricos, se debe entender que los modos de realización fuera de los intervalos indicados pueden estar todavía dentro del alcance de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no se deben considerar como características necesarias de la invención.

Ejemplos 1-2 y Ejemplos Comparativos 1-3

Se preparan dos mezclas de la invención y tres polímeros de etileno comparativos a partir de uno o más de los componentes siguientes, y después son transformados en filamentos o hilos para evaluación en aplicaciones de césped artificial. Los componentes se listan en la Tabla 1:

Tabla 1 – Componentes para los Ejemplos 1-2, y Ejemplos Comparativos 1-3

Código de Polímero	Componente de polímeros de etileno	Tipo de polímero	Densidad (g/cm^3)	I_2 (g/10 min.)
X	DOWLEX™ SC2107G	LLDPE	0,917	2,3
Y	SABIC 318B	LLDPE	0,918	2,8
AB	ELITE™ 5230G	SLEP-LLDPE	0,916	4
C	Borealis VL5580	HDPE	0,958	0,95

"DOWLEX" y "ELITE" son nombres comerciales de The Dow Chemical Company.

Los polímeros DOWLEX y SABIC son copolímeros convencionales, catalizados según Ziegler-Natta, de etileno-octeno y etileno-buteno, respectivamente, que están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company y SABIC (Saudi Basic Industries Corporation), respectivamente. El polímero ELITE es una composición in situ de un copolímero de etileno-octeno sustancialmente lineal, homogéneo, con ramificación de cadena larga, catalizado por un solo centro activo, (que es adecuado como Componente A de las mezclas de la invención), y un copolímero de etileno-octeno lineal de baja densidad catalizado según Ziegler-Natta, heterogéneo, ramificado (que es adecuado como Componente B de las mezclas de la invención), y el fraccionamiento es aproximadamente "50% en peso de homogéneo/50% en peso de heterogéneo, basado en la cantidad de este polímero" y que está disponible comercialmente en The Dow Chemical Company. El polímero Borealis (que es adecuado como Componente C de las mezclas de la invención) es un polímero de etileno de alta densidad ramificado heterogéneo, catalizado según Ziegler-Natta, que está comercialmente disponible en BOREALIS.

Se mezclan diversos componentes o combinaciones con una mezcla madre de pigmento verde y un aditivo de procesamiento, tal como elastómero fluorado, de manera que los artículos orientados contienen aproximadamente "4 por ciento en peso" del pigmento y aproximadamente "0,5 por ciento en peso" del aditivo de procesamiento, y después son extrudidos en un extrusor de monofilamentos monotornillo dotado de una bomba de masa fundida, una boquilla circular con 160 hileras rectangulares de 4 mm de longitud y 0,5 mm de anchura. Los ajustes de temperaturas de las zonas del extrusor se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2: Ajustes de Temperaturas en Zonas del Extrusor.

Zona	Z1	Z2	Z3-Z5	pestaña	filtros	Adaptador	Bomba de masa fundida	Defl.	boquillas
°C.	180	220	230	230	230	230	230	230	230

Los productos extrudidos de la extrusora se sumergen en un baño de agua, situado a 30 mm de las boquillas del extrusor, a continuación se secan y precalientan en rollos calientes (rodillos), cada uno a una velocidad de v0=30 metros/minuto. Después los productos extrudidos se pasan a través de un primer horno de aire caliente mantenido a 96°C y se estiran a relaciones de 4 a 6, y se pasan a los rodillos a velocidades de 120 metros/minuto a 180 metros/minuto, correspondientes a relaciones de estiramiento de 4 a 6, respectivamente (como se muestra en la Tabla 3, una relación de estiramiento de 5,36 da por resultado una velocidad de 160,8 metros/minuto). En un segundo horno de aire caliente mantenido a 97°C, los productos extrudidos estirados se templan (es decir, se relajan) a relaciones de 0,7 a 0,9, y se pasan a los rodillos a velocidades (v1) de 84 metros/minuto a 162 metros/minuto, correspondientes a las relaciones de templado de 0,7 a 0,9, respectivamente. Esto da por resultado relaciones de velocidades para v1/v0 de 2,8 a 5,4, dependiendo de las relaciones usadas de estiramiento y relajación. La velocidad v1 será al menos "2 veces v0" a efectos de la invención. El peso lineal de los materiales extrudidos o monofilamentos es aproximadamente 1300 dtex.

La Tabla 3 identifica las composiciones poliméricas, las relaciones de estiramiento, la resistencia a la tracción, el alargamiento residual, y la contracción para los monofilamentos producidos a partir de las mezclas de la invención de los Ejemplos 1 y 2, y también de las composiciones poliméricas de los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3.

Tabla 3 – Composiciones de Mezclas y Comportamiento de Monofilamentos

Ejemplo o Comparativo	Componentes	Relación de estiramiento	Resistencia a la tracción (cN/dtex)	Alargamiento Residual (%)	Contracción (%)
Ej. 1	90 partes de AB + 10 partes de C	5,36	11,80	89,80	7,5
Ej. 2	80 partes de AB + 20 partes de C	5,36	11,80	89,50	4,5
Ej Comp 1	100 partes de Y	5,20	9,15	87,18	10,0
Ej Comp 2	100 partes de X	5,36	10,46	53,40	10,2
Ej Comp 3	100 partes de AB	5,36	10,50	74,60	9,6

Los datos de la Tabla 3 demuestran que los monofilamentos producidos a partir de las mezclas de la invención de los Ejemplos 1 y 2 tienen contracción significativamente inferior a la de los monofilamentos producidos a partir de los convencionales polímeros de etileno de baja densidad lineales ramificados heterogéneos, catalizados según Ziegler-Natta, de los Ejemplos Comparativos 1 y 2, o la mezcla in situ de los componentes A y B (pero no el componente C) del Ejemplo Comparativo 3. Sorprendentemente, esta mejora en la contracción no se consigue a expensas de las propiedades importantes de resistencia a la tracción o alargamiento residual. Más bien, tanto el comportamiento de la resistencia a la tracción como del alargamiento residual de los monofilamentos producidos a partir de las mezclas de la invención es sorprendentemente superior a la de los Ejemplos Comparativos 1 - 3.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo orientado en forma de monofilamentos o césped artificial, que se fabrica a partir de una mezcla polimérica que comprende:

(a) 20 a 50 partes de un primer componente (A) que comprende un polímero de etileno homogéneo que tiene una densidad entre 0,85 y 0,90 g/cm^3, y una Mw/Mn menor que 3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 5 g/10 minutos; y

(b) 30 a 80 partes de un segundo componente (B) que comprende un polímero de etileno heterogéneo ramificado, que tiene una densidad entre 0,91 y 0,945 g/cm^3, y una Mw/Mn mayor que 3,5, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,5 y 10 gm/10 minutos; y

(c) 2 a 25 partes de un tercer componente (C) que comprende un polímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,945 g/cm^3, y un índice de fluidez (I_2) entre 0,01 y 10 g/10 minutos.

2. El artículo de la reivindicación 1, en donde la mezcla polimérica tiene una relación entre rigidez, en cN/tex/mm, y densidad, en g/cm^3, de manera que rigidez $\leq$ 4,8364(densidad) - 4,3324.

3. El artículo de la reivindicación 1 en el que el polímero de etileno homogéneo del primer componente es un copolímero de etileno sustancialmente lineal.

4. El artículo de la reivindicación 1 en el que el polímero de etileno homogéneo del primer componente es un copolímero de etileno lineal.

5. Un proceso para formar el artículo orientado de la reivindicación 1 en el que:

(a) el primer y segundo componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (AB), y

(b) el tercer componente (C) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el tercer componente se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AB) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

6. Un proceso para formar el artículo orientado de la reivindicación 1 en el que:

(a) el primer y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (AC), y

(b) el segundo componente (B) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el segundo componente (B) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (AC) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

7. Un proceso para formar el artículo orientado de la reivindicación 1 en el que:

(a) el segundo y tercer componente se mezclan in situ durante la formación de tales componentes en uno o más reactores de polimerización, para formar con ello un componente de mezcla (BC), y

(b) el primer componente (A) se forma en reactor(es) de polimerización separado(s), y

(c) el primer componente (A) se mezcla ex situ con la mezcla parcial (BC) para formar la mezcla polimérica de la reivindicación 1, y

(d) la mezcla polimérica se trata después para formar el artículo orientado.

8. El artículo de la reivindicación 1 en el que el polímero de etileno del tercer componente es un polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal que tiene una Mw/Mn menor que 3.

9. El artículo de la reivindicación 1 en el que el polímero de etileno del tercer componente es un polímero heterogéneo que tiene una Mw/Mn mayor que 3,5.

10. El artículo orientado de la reivindicación 1 que está fabricado a partir de una mezcla polimérica, en donde la mezcla comprende al menos dos picos de fusión A y B por DSC, en donde un pico A ocurre a 120ºC o temperatura superior, y en donde el pico A está al menos 15ºC por encima del pico B.