



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 791**

51 Int. Cl.:
C08L 23/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05727811 .1**

96 Fecha de presentación : **18.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1727861**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Capas de película hechas de formulaciones de polímero.**

30 Prioridad: **19.03.2004 US 554606 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Kapur, Mridula;**
Eversdyk, David, A.;
Liang, Wenbin;
Laverdure, Kenneth, S. y
Gillespie, David, T.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 791 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

Capas de película hechas de formulaciones de polímero.

Esta invención se refiere a composiciones que comprenden formulaciones o mezclas de materiales polímeros específicos. Las formulaciones o mezclas de materiales polímeros comprenden preferentemente:

- 5 (A) al menos un material homopolímero de etileno o un material interpolímero de etileno/alfa-olefinas con características específicas, mezclado junto con
- (B) al menos otro material homopolímero de etileno o un material interpolímero de etileno/alfa-olefinas con propiedades físicas diferentes del material polímero de (A).

10 Tales composiciones son particularmente útiles en aplicaciones de películas donde son importantes bajas velocidades de transmisión de vapor de agua (por ejemplo película para el uso en bolsas de cereales).

15 Durante muchos años, la industria de la fabricación de películas se ha esforzado por mejorar las velocidades de transmisión de vapor de agua mediante diversas técnicas. Algunas de estas se describen, por ejemplo, en el Documento de Patente de número EP-0 799 274 B1 (Davis), y en el Documento de Patente de número WO 01/70827 A1, las memorias descriptivas de cada una de ellas se incorporan a la presente invención a modo de referencia. El Documento de Patente de número WO 2004/000933 A1, por el contrario, describe mezclas de polietileno para el uso en películas con muy altas velocidades de transmisión de vapor de agua. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US-A-6.127.484 (Cribbs et al.) describe un procedimiento de zonas múltiples para fabricar polímeros de olefinas usando un catalizador de sitio único y un catalizador de Ziegler-Natta; se dice que los materiales polímeros son útiles en la fabricación de películas.

20 Los Documentos de Patente de números BE-A-2002 0456, US-A-5494965, WO-A-90 03414 y WO-A-0274816 describen una mezcla de materiales polímeros de etileno para aplicaciones de película.

25 El trabajo previo con la literatura pone de relieve la compleja relación entre la morfología de la resina, las propiedades moleculares, las condiciones de fabricación de la película y el comportamiento resultante de barrera al vapor de agua. La permeación del vapor de agua en la película de polietileno se produce principalmente a través de la región no cristalina del material polímero. La orientación de la región cristalina también tiene un efecto significativo en la velocidad de permeación. La alta cristalinidad de la resina, la estrecha distribución del peso molecular (MWD, del inglés molecular weight distribution) y los bajos niveles de ramificación de cadena larga (LCB, del inglés long chain branching) favorecen bajas velocidades de transmisión de vapor de agua (WVTR, del inglés water vapor transmission rates). Estas propiedades de la resina en combinación con las condiciones adecuadas de fabricación de la película tienen como resultado una morfología de la película que presenta un camino más tortuoso a las entidades permeantes.

30 Una resina de película por soplado con buena capacidad de procesamiento, por el contrario, requiere propiedades tales como, un bajo índice de fluidez, una amplia MWD, y un elevado nivel de LCB, que están en contradicción con los requisitos para una baja WVTR.

35 Sorprendentemente, ahora hemos descubierto que la película puede tener propiedades físicas mejoradas sinérgicamente, especialmente cuando la película se fabrica a partir de una formulación de (A) al menos un material homopolímero de etileno o un material interpolímero de etileno/alfa-olefinas y (B) al menos un material homopolímero de etileno o un material interpolímero de etileno/alfa-olefinas, en donde (B) tiene propiedades físicas diferentes de las de (A). En la presente invención se obtiene un equilibrio entre una buena capacidad de procesamiento de la resina y un comportamiento WVTR desarrollando una resina bimodal de polietileno de alta densidad. La resina tiene un comportamiento WVTR equivalente a la del líder del mercado y una capacidad mejorada de procesamiento como se demuestra por la menor contra-presión.

40 Las composiciones preferentemente comprenden:

45 (A) de 35 por ciento a 65 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un material polímero de etileno con:

- (i) una densidad mayor de o igual a aproximadamente 0,94 gramos/centímetro cúbico (g/cm^3),
- (ii) un índice de fluidez (I_2) de 0,001 gramos/10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$) a 1 $\text{g}/10 \text{ min}$; y

50 (B) preferentemente de 35 por ciento a 65 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un material polímero de etileno con una densidad mayor de o igual a 0,940 g/cm^3 , y un índice de fluidez de 50 a 700 $\text{g}/10 \text{ min}$, en donde (A) comprende al menos un material interpolímero ramificado de forma homogénea con una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1-5 a 3.

En otro aspecto, la invención es una película que comprende al menos una capa de película fabricada a partir de una composición de material polímero, en donde la composición comprende

(A) preferentemente de 35 por ciento a 65 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un material polímero de etileno con:

(i) una densidad mayor de o igual a aproximadamente 0,94 gramos/centímetro cúbico (g/cm^3),

(ii) un índice de fluidez (I_2) de 0,001 gramos/10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$) a 1 $\text{g}/10 \text{ min}$; y

5 (B) preferentemente de 35 por ciento (en peso de la composición total) a 65 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un material polímero de etileno con una densidad mayor de o igual a 0,94 g/cm^3 , y un índice de fluidez de 50 a 700 $\text{g}/10 \text{ min}$, en donde (A) comprende al menos un material interpolímero ramificado de forma homogénea con una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1-5 a 3.

10 Preferentemente, la capa de película tiene una velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR, de menor de o igual a aproximadamente 0,3 $\text{g-mil}/(100 \text{ pulgada}^2 \times \text{día})$, más preferentemente menor de o igual a aproximadamente 0,25 $\text{g-mil}/(100 \text{ pulgada}^2 \times \text{día})$, y especialmente menor de o igual a aproximadamente 0,2 $\text{g-mil}/(100 \text{ pulgada}^2 \times \text{día})$, medida de acuerdo con la norma ASTM F 1249-90.

15 La composición de la materia de la presente invención también se puede caracterizar de acuerdo a su arquitectura molecular única como se evidencia por cromatografía de permeación en gel con detectores múltiples (GPC, del inglés gel permeation chromatography). Cuando se usa un GPC calibrado correctamente, equipado con al menos un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LS, del inglés light scattering) y un detector de índice de refracción (RI, del inglés refractive index), las composiciones de la presente invención exhibirán una o, preferentemente ambas de las siguientes propiedades: En primer lugar, la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo, es al menos 2,5 por ciento pero menor de o igual a 20 por ciento, preferentemente igual a o menor de 15 por ciento, y especialmente igual a o menor del 10 por ciento, del área total del cromatograma GPC-LS. En segundo lugar, la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de aproximadamente 10 por ciento, preferentemente igual a o mayor de 15 por ciento, especialmente igual a o mayor de aproximadamente 20 por ciento, y menor de 25 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI. Una capa de película por soplado que comprende una composición con una o preferentemente con ambas de estas características del GPC tendrá preferentemente una velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR, de menor de o igual a 0,3 $\text{g-mil}/(100 \text{ pulgada}^2 \times \text{día})$.

30 Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 0 muestra la respuesta de la cromatografía de permeación en gel GPC LS (Dispersión de Luz) de la muestra de referencia NBS 1476 SRM bajo las condiciones de cromatografía descritas.

35 La Figura 1 muestra la Superposición (región de bajo peso molecular) de la cromatografía de permeación en gel (GPC) de RI (Índice de Refracción) representada como CDF_{RI} (por encima de GPC M_w) frente al Logaritmo del Peso Molecular (por GPC) para una composición de material polímero adecuada para el uso en las películas de esta invención (Ejemplo 1), así como para los materiales comparativos de la técnica anterior.

40 La Figura 2 muestra la Superposición (región de alto peso molecular) de la GPC LS (Dispersión de Luz Láser de Bajo Ángulo) de representada como CDF_{LS} (por encima de GPC M_w) frente al Logaritmo del Peso Molecular (por GPC) para una composición de material polímero adecuada para el uso en las películas de esta invención (Ejemplo 1), así como para los materiales comparativos de la técnica anterior.

La Figura 3 muestra la superposición de GPC LS para el Ejemplo 1, así como para los materiales comparativos de la técnica anterior.

La Figura 4 muestra la comparación de la reología (viscosidad frente a la frecuencia a 190°C) para el Ejemplo 1 y para los ejemplos comparativos.

45 Definiciones

"Material copolímero de etileno/alfa-olefinas" (EAO, del inglés ethylene/alpha-olefin) en la presente invención se refiere a copolímeros de etileno con uno o más comonómeros seleccionados de alfa-olefinas de C_3 a C_{20} tales como propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc., en el que las moléculas de los materiales copolímeros incluyen cadenas largas de materiales polímeros con relativamente pocas ramificaciones de cadena lateral. EAO incluye tales materiales heterogéneos como el polietileno lineal de media densidad (LMDPE, del inglés linear medium density polyethylene), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene), y polietileno de muy baja y ultra baja densidad (VLDPE, del inglés very low density polyethylene, y ULDPE, del inglés ultra low density polyethylene), tal como las resinas DOWLEX™ o ATTANE™ suministradas por Dow, las resinas ESCORENE™ o EXCEED™ suministradas por Exxon; así como los materiales copolímeros homogéneos lineales de etileno/alfa-olefinas (HEAO, del inglés homogeneous ethylene/alpha olefin) tales como las resinas TAFMER™

suministradas por Mitsui Petrochemical Corporation, las resinas EXACT™ suministradas por Exxon, o las resinas AFFINITY™ de (HEAO) de larga cadena ramificada suministradas por The Dow Chemical Company, o las resinas ENGAGE™ suministradas por DuPont Dow Elastomers.

5 "Polietileno de alta densidad" (HDPE, del inglés high density polyethylene) en la presente invención se refiere a un polietileno con una densidad de entre 0,94 y 0,965 gramos por centímetro cúbico.

"LD" en la presente invención se refiere a la dirección longitudinal, es decir la dirección de la película paralela a la trayectoria de la extrusión. "TD" en la presente invención se refiere a la dirección transversal, es decir la dirección de la película transversal a la trayectoria de la extrusión.

10 "Polietileno lineal de baja densidad" (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene) en la presente invención se refiere a un polietileno con una densidad entre 0,917 y 0,925 gramos por centímetro cúbico.

"Polietileno lineal de media densidad" (LMDPE, del inglés linear medium density polyethylene) en la presente invención se refiere a un polietileno con una densidad entre 0,926 gramos por centímetro cúbico y 0,939 gramos por centímetro cúbico.

"Polietileno" se refiere a un material polímero que está comprendido al menos en parte de etileno.

15 "Material polímero" en la presente invención se refiere a material homopolímero, material copolímero, material terpolímero, material interpolímero, etc. "Material copolímero" en la presente invención incluye material copolímero, material terpolímero, etc.

Todos los porcentajes de composición usados en la presente invención se presentan en una base "en peso", a no ser que se indique de otra manera.

20 **Métodos de Ensayo**

Densidad

Se midió la densidad de la resina por el método de desplazamiento de Arquímedes, Método B, ASTM D 792-03, en isopropanol. Se midieron muestras dentro de 1 hora de moldeo, después del acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C, durante 8 min., para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon por compresión las muestras de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfrió la muestra a 45°C en la prensa con un enfriamiento continuo hasta que estuvo "fría al tacto".

Índice de fluidez por plastómero de extrusión

30 Las mediciones se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D-1238-03, Condición 190°C/2,16 kg, Condición 190°C/10,0 kg, y Condición 190°C/21,6 kg, para determinar los índices de fluidez I_2 , I_{10} , y I_{21} , respectivamente. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular, del material polímero. Así, cuanto mayor sea el peso molecular menor será el índice de fluidez, aunque la relación no sea lineal.

Reología

35 Se moldeó por compresión la muestra en un disco para la medición de la reología. Los discos se prepararon prensando las muestras en placas de 1,5 mm (0,06") de espesor y posteriormente se cortaron en discos de 25,4 mm (1 pulgada). El procedimiento de moldeo por compresión fue como sigue: 117°C (350 °F) durante 5 min a 1×10^4 kPa (1.500 psi) bajo purga de nitrógeno; enfriamiento a temperatura ambiente (aproximadamente de 23°C) mientras aún se mantiene la purga de nitrógeno.

40 Se midió la reología de la resina en el Reómetro ARES I (del inglés Advanced Rheometric Expansion System) (Sistema de Expansión Reométrico Avanzado). El ARES es un reómetro de tensión controlada. Un operador rotatorio (servomotor) aplica una deformación de cizalladura en la forma de tensión a una muestra. En respuesta, la muestra genera un par, que se mide a través del transductor. La tensión y el par se usan para calcular las propiedades dinámico - mecánicas, tales como el módulo y la viscosidad. Las propiedades viscoelásticas de la muestra se midieron en la masa fundida usando una instalación de placa paralela, a tensión constante (5 %) y una temperatura constante (190°C) y como una función de frecuencia variable (0,01 a 100 rad/s). Se determinaron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la tan delta y la viscosidad del complejo (η^*) de la resina, usando el programa informático Rheometrics Orchestrator (v. 6.5.8).

Peso molecular

Se describe a continuación en la Sección "Determinación de la Arquitectura Molecular".

50 ***Resistencia al fundido***

La resistencia al fundido se mide usando un reómetro capilar Goettfert Rheotens para suministrar el material polímero fundido a una temperatura de 190°C y a una velocidad de 30,26 mm³/s a una boquilla con un diámetro interior de 2,1 mm, una longitud de boquilla de 41,9 cm, y un ángulo de entrada de 90 grados. El diámetro de pistón es 9,54 mm, la velocidad de pistón es 0,423 mm/s, la velocidad de cizallamiento es 33 s⁻¹, la disminución de estiramiento es 100 mm. El producto fundido entonces se tira con las ruedas de un reómetro extensional Modelo 71.97 de Goettfert Rheotens con un espacio de aire de 10 cm y una velocidad de aceleración de 2,4 mm²/s. La resistencia al fundido es el valor de la zona horizontal de la fuerza en la línea de giro medida en centinewtons (cN), o el valor pico en el caso de la falta de una zona horizontal, como a menudo se experimenta con materiales de alta resistencia.

10 **Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua**

La velocidad de transmisión de vapor de agua de la película se determinó de acuerdo con la norma ASTM F 1249-90.

Composición del Material Polímero

15 La composición del material interpolímero o del material homopolímero de etileno de la presente invención comprende al menos dos componentes. Uno de los componentes es un material polímero de etileno con una densidad de mayor de o igual a 0,94 g/cm³, más preferentemente 0,95 g/cm³, lo más preferentemente mayor de 0,958 g/cm³, y un índice de fluidez (determinado de acuerdo con la norma ASTM D-1238-1203 Condición 190°C/2,16 kg (conocida formalmente como "Condición (E)" y también conocida como I₂), de 0,001, más preferentemente 0,005, lo más preferentemente 0,01 a 1, más preferentemente 0,5 lo más preferentemente 0,1 gramos/10 minutos. Preferentemente, el primer componente comprende de 35 a 65, más preferentemente 40 a 55, lo más preferentemente de 45 a 50 por ciento en peso de la composición. Un segundo componente de las composiciones de la presente invención es un material polímero de etileno con una densidad mayor de o igual a 0,94 g/cm³, más preferentemente 0,95 g/cm³, más preferentemente 0,958 g/cm³, y un índice de fluidez de aproximadamente 50, más preferentemente 65, lo más preferentemente 80 a 700, más preferentemente 650, lo más preferentemente 600 gramos/10 minutos. El segundo componente comprende de 35 a 65 por ciento, preferentemente 45 a 60, lo más preferentemente de 50 a 55 por ciento en peso de la composición total.

Los materiales polímeros de etileno usados en la presente invención pueden ser materiales homopolímeros o materiales interpolímeros y pueden tener ramificaciones homogéneas o heterogéneas. En general, cuanto más material comonomero esté presente en los materiales polímeros de etileno de la presente invención, mayor será WVTR, y así en general es preferente el material homopolímero. A los efectos de la presente invención es más preferente que el material homopolímero no contenga comonomero pero puede contener hasta 2 por ciento en peso de material comonomero, preferentemente no más de 1,5 por ciento en peso y aún mas preferentemente no más de 1 por ciento en peso de material comonomero.

35 Materiales interpolímeros ramificados de forma homogénea adecuados incluyen materiales interpolímeros ramificados de forma homogénea y substancialmente lineales de etileno/alfa-olefinas como se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.272.236. Los materiales interpolímeros ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas también pueden ser un material interpolímero lineal de etileno/alfa-olefinas como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.645.992 (Elston).

40 Los materiales interpolímeros substancialmente lineales de etileno/alfa-olefinas discutidos más arriba no son materiales polímeros "lineales" en el sentido tradicional del término, como se usa para describir el polietileno lineal de baja densidad (por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) polimerizado de Ziegler), ni son materiales polímeros altamente ramificados, como se usa para describir el polietileno de baja densidad (LDPE). Los materiales interpolímeros substancialmente lineales de etileno/alfa-olefinas adecuados para el uso en la presente invención se definen en la presente invención como en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.272.236 y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.278.272. Tales materiales interpolímeros substancialmente lineales de etileno/alfa-olefinas son típicamente materiales interpolímeros de etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ y/o diolefinas de C₄-C₁₈. Los materiales copolímeros de etileno y 1-octeno se prefieren especialmente.

50 El término "material interpolímero" se usa en la presente invención para indicar un material copolímero, o un material terpolímero, o similar. Esto es, al menos se polimeriza con etileno otro material comonomero para obtener el interpolímero. El etileno copolimerizado con dos o más materiales comonomeros también se puede usar para fabricar los materiales interpolímeros substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea útiles en esta invención. Materiales comonomeros preferentes incluyen las alfa-olefinas de C₃-C₂₀, especialmente propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferentemente 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

El término "material interpolímero lineal de etileno/alfa-olefinas" significa que el interpolímero no tiene ramificación de cadena larga. Es decir, el material interpolímero lineal de etileno/alfa-olefinas tiene una ausencia de ramificación de cadena larga, como por ejemplo los materiales polímeros lineales de polietileno de baja densidad o los materiales

polímeros lineales de polietileno de alta densidad fabricados usando procedimientos de polimerización de distribución uniforme de la ramificación (es decir, homogéneos) (por ejemplo, como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.645.992 (Elston)) y son aquellos en los que el material comonomero se distribuye de forma al azar dentro de una molécula dada de material interpolímero y en donde substancialmente la totalidad de las moléculas de interpolímero tienen la misma relación etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. El término "material interpolímero lineal de etileno/alfa-olefinas" no se refiere a polietileno ramificado de alta presión (polimerizado de radicales libres), que se conoce por los expertos en la técnica por tener numerosas ramificaciones de cadenas largas. La distribución de la ramificación de los materiales interpolímeros lineales ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas es la misma o substancialmente la misma que la descrita para los materiales interpolímeros substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas, con la excepción de que los materiales interpolímeros lineales de etileno/alfa-olefinas no tienen ramificación alguna de cadena larga. Los materiales interpolímeros lineales ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas comprenden etileno con al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀ y/o diolefinas de C₄-C₁₈. Materiales comonomeros preferentes incluyen las alfa-olefinas de C₃-C₂₀, especialmente propeno, isobuteno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferentemente 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Ambos los materiales interpolímeros lineales de etileno/alfa-olefinas y los substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea pueden tener un único punto de fusión, en contraposición a los materiales copolímeros tradicionales ramificados de forma heterogéneas y polimerizados de Ziegler de etileno/alfa-olefinas con dos o más puntos de fusión, determinados usando la colorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés differential scanning calorimetry).

La densidad del primer componente de polietileno (medida de acuerdo con la norma ASTM D-792-03) para el uso en la presente invención es mayor de o igual a 0,94 g/cm³ a 0,97 g/cm³, y especialmente mayor de o igual a 0,95 g/cm³ a 0,97 g/cm³.

La cantidad del primer componente es generalmente 35 - 65 por ciento en peso de la composición final.

El peso molecular de los polietilenos para el uso en la presente invención se indica convenientemente usando una medición del índice de fluidez de acuerdo con ASTM D-1238-03, Condición 190°C/2,16 kg (formalmente conocida como "Condición (E)" y también conocida como I₂). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del material polímero. Por lo tanto, cuanto más alto sea el peso molecular, más bajo será el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal.

El límite del índice de fluidez límite para las composiciones totales de material polímero de etileno es tan alto como un 10 g/10 min, preferentemente 5 g/10 min, más preferentemente 1 g/10 min, y puede ser tan bajo como 0,001 g/10 min, preferentemente tan bajo como 0,01 g/10 min, más preferentemente tan bajo como 0,1 g/10 min.

Otra medición útil para caracterizar el peso molecular de los polietilenos que está convenientemente indicada es el uso de una medición de la velocidad de fluidez de acuerdo a la norma ASTM D-1238-03, Condición 190°C/10 kg (formalmente conocida como "Condición (N)" y también conocida como I₁₀). La relación entre los términos I₁₀ e I₂ se conoce como la relación de fluidez y se designa como I₁₀/I₂. En general, la relación I₁₀/I₂ para los materiales interpolímeros lineales y ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas que se pueden usar en la presente invención es aproximadamente 5,6.

Para los materiales homopolímeros de etileno y los materiales interpolímeros substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas que se pueden usar en las composiciones de la invención, la relación I₁₀/I₂ indica el grado de ramificación de cadena larga, es decir, cuanto mayor sea la relación I₁₀/I₂, mayor será la ramificación de cadena larga en el interpolímero. En general, la relación I₁₀/I₂ de los materiales interpolímeros substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas es al menos 6, preferentemente al menos 7, en especial al menos 8 o mayor. Para los materiales interpolímeros substancialmente lineales y ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas, cuanto mayor sea la relación de I₁₀/I₂, mejor será la capacidad de procesamiento.

Otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos (por ejemplo, Irganox 1010 fabricado por Ciba Geigy Corp.), fosfitos (por ejemplo, Irgafos 168 también fabricado por Ciba Geigy Corp.), aditivos de adherencia (por ejemplo, PIB), aditivos anti-bloqueo; pigmentos, cargas, también se pueden incluir en las formulaciones, en la medida de que no interfieran con las propiedades mejoradas de la formulación descubiertas por los Solicitantes.

Determinación de la Arquitectura Molecular

La composición preferente de polietileno de la presente invención también se puede caracterizar por tener una fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo que es al menos 2,5 por ciento pero no más de 20 por ciento, más preferentemente no más de 15 por ciento, aún más preferentemente no más de 10 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS. La composición del material interpolímero o del material homopolímero de etileno de la presente invención también se puede caracterizar por

tener una fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial que es igual a o mayor de 10 por ciento, más preferentemente 15 por ciento, aún más preferentemente 20 por ciento y preferentemente no más de 25 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.

- 5 Con el fin de determinar la estructura molecular de diversas composiciones de los materiales polímeros, se usa el siguiente procedimiento.

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Waters (Millford, MA), equipado con un detector de dispersión de luz láser de doble ángulo Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA). Se usó un ángulo de 15 grados en el detector de dispersión de luz para el cálculo de los pesos moleculares. La toma de datos se realizó usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3 y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema se equipó con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories.

Se hizo funcionar el compartimento del carrusel a 140°C y se hizo funcionar el compartimento de las columnas a 150°C. Las columnas usadas fueron 4 columnas de 13 micras de Shodex HT 806M. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon con una concentración de 0,1 gramos de material polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se purgaron las dos fuentes de disolvente con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante 4 horas. El volumen de inyección usado era 200 microlitros y el caudal era 0,63 mililitros/minuto.

La calibración del juego de columnas de GPC se realizó con un mínimo de 15 patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas "de combinación" con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80 grados Celsius, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasaron primero y en orden decreciente de los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$\text{Ecuación 1: } M_{\text{Polietileno}} = A \times (M_{\text{Poliestiereno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Se usa un polinomio de cuarto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno.

El recuento total de pisos del conjunto de columnas del GPC se llevó a cabo con Eicosano (preparado con 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de pisos y la simetría se miden sobre una inyección de 200 microlitros de acuerdo con las Ecuaciones 2 y 3:

$$\text{Ecuación 2} \quad \text{Recuento de Pisos} = 5,54 * (RV_{\text{a Pico Máximo}} / (\text{Anchura Pico}_{\text{a } 1/2 \text{ de altura}}))^2$$

Donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está dada en mililitros.

$$\text{Ecuación 3} \quad \text{Simetría} = (\text{Anchura pico trasero}_{\text{a } 1/10 \text{ de altura}} - RV_{\text{a Pico Máximo}}) / (RV_{\text{a Pico Máximo}} - \text{Anchura pico delantero}_{\text{a } 1/10 \text{ de altura}})$$

Donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está dada en mililitros.

Se realizó el Procedimiento Sistemático para la determinación de desplazamientos del multi-detector de un modo coherente con lo publicado por Balke, Mourey et al. (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Cap. 12, (1992)) y (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Cap. 13, (1992)), que optimiza los resultados logarítmicos del doble detector desde el poliestireno de distribución ancha Dow 1683 hasta los resultados de la calibración de la columna de patrones de distribución estrecha a partir de la curva de calibración de patrones de distribución estrecha usando un programa informático doméstico. Los datos de peso molecular para la determinación de desplazamiento se obtuvieron de un modo consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, Nueva York (1987)). La concentración global inyectada usada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y de la calibración del detector del índice de refracción de un material homopolímero de polietileno lineal de 115.000 de peso molecular. Se asumió que las concentraciones cromatográficas eran suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente Virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Para controlar las desviaciones con el tiempo, que pueden contener un componente de elución (causado por los cambios cromatográficos) y un componente de caudal (causado por los cambios de la bomba), generalmente se usa un pico estrecho de elución última como un "pico marcador". Así, se estableció un marcador de caudal en base a la falta de correspondencia del pico del aire entre el disolvente del sistema de cromatografía desgasificado y la muestra de elución sobre una de las mezclas de combinación de poliestireno. Este marcador de caudal se usa para corregir linealmente el caudal para todas las muestras por la alineación de los picos de aire. Cualesquiera cambios en el tiempo del pico marcador se suponen entonces que están relacionados con un cambio lineal en el caudal y en la pendiente cromatográfica.

Para facilitar la más alta precisión de una medición RV del pico marcador del flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de la concentración del marcador del flujo a una ecuación de segundo grado. La primera derivada de la ecuación de segundo grado se usa entonces para resolver la verdadera posición del pico. Después de calibrar el sistema en base a un pico marcador de flujo, se calcula el caudal eficaz (como una medida de la pendiente de calibración) como en la Ecuación 4. En un sistema SEC de alta temperatura, se puede usar un pico de desfase de antioxidante o un pico de aire (si la fase móvil está lo suficientemente desgasificada) como un marcador eficaz del flujo. Las características principales de un marcador eficaz de caudal son las siguientes: el marcador de flujo debe ser mono-disperso. El marcador de flujo se debe diluir por completo en el volumen total de permeación de la columna. El marcador de flujo no debe interferir con la ventana de integración cromatográfica de la muestra.

Ecuación 4 Caudal Eficaz = Caudal Nominal x Marcador de Flujo Calibración / Marcador de Flujo Observado

El conjunto de columnas preferente es de un tamaño de partícula de 13 micrómetros y de porosidad "mixta" para separar adecuadamente las fracciones de peso molecular más elevadas apropiadas a las reivindicaciones.

La verificación de la adecuada separación de columna y de la apropiada velocidad de corte se puede hacer viendo el bajo ángulo (menor de 20 grados) del detector en línea de dispersión de luz sobre un patrón de polietileno de alta presión y baja densidad NBS 1476. El adecuado cromatograma de dispersión de luz debe aparecer bimodal (un pico de MW muy alto y un pico de peso molecular moderado) con unas alturas de picos aproximadamente equivalentes como se muestra en la Figura 0. Debe haber una separación adecuada, demostrando a través de una altura de la depresión entre los dos picos de menos de la mitad de la altura total del pico LS. El recuento de pisos para el sistema cromatográfico (basado en eicosano tal como se indica anteriormente) debe ser mayor de 32.000 y la simetría debe ser entre 1,00 y 1,12.

El cálculo de las fracciones acumuladas del detector (CDF, del inglés cumulative detector fractions) para el refractómetro ("CDF RI") y del detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo ("CDF LS") se realizan mediante los siguientes pasos:

1) Corregir linealmente el flujo del cromatograma en base a la relación del volumen de retención relativo del pico de aire entre la muestra y la de una mezcla de combinación de patrones estrecha consistente.

2) Corregir la compensación del detector de dispersión de luz en relación con el refractómetro como se describe en la sección de calibración.

3) Restar los valores de referencia de los cromatogramas de dispersión de luz y del refractómetro, y fijar las ventanas de integración asegurándose de integrar todo el intervalo de volúmenes de retención de bajo peso molecular en el cromatograma de dispersión de luz que es observable a partir del cromatograma del refractómetro.

4) Calcular los pesos moleculares de cada conjunto de datos en base a la curva de calibración de poliestireno, modificada por el factor de conversión de poliestireno a polietileno (0,4315) como se describe en la sección de calibración.

5) Calcular la fracción acumulada del detector (CDF) de cada cromatograma (CDF_{RI} y CDF_{LS}) en base a su altura de pico (H) restada su línea de base de alto a bajo peso molecular (de bajo a alto volumen de retención) a cada conjunto de datos (i), de acuerdo a la Ecuación 5:

Ecuación 5
$$CDF_i = \frac{\sum_{j=\text{índice RV más bajo}}^i H_j}{\sum_{j=\text{índice RV más bajo}}^{\text{índice RV más alto}} H_j}$$

donde i está entre el índice RV más bajo y el índice RV más alto

6) Se obtiene una representación de CDF frente al peso molecular calculando el CDF de cada conjunto de datos integrados procedentes de la etapa (5) y representándolo frente al logaritmo del peso molecular equivalente de polietileno en cada conjunto de datos integrados de la etapa (4).

Usando este método de GPC, se hizo un análisis sobre las siguientes resinas: un Ejemplo comparativo 2 disponible en el mercado, y un Ejemplo 1 de la invención. Las representaciones para estos materiales se muestran en las Figuras 1 y 2. Estas figuras también indican el logaritmo de 10.000 MW para la representación de CDF_{RI} , y el logaritmo de 1.000.000 MW para la representación CDF_{LS} . A partir de estas líneas se puede ver claramente que ninguno de los ejemplos comparativos satisfacen los criterios CDF_{LS} para la presente invención y los criterios CDF_{RI} para la presente invención.

Como es sabido por una persona experta en la técnica, los momentos cromatográficos que representan el peso molecular medio en número de la distribución se pueden calcular a partir de la curva de calibración de polietileno equivalente cuando se obtiene la fracción del peso a partir de la normalización de la altura del refractómetro como una función del conjunto de volúmenes (i) como se muestra en la Ecuación 6.

$$\text{Ecuación 6} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum^i w f_i}{\sum^i (w f_i / M_i)}$$

Para los cálculos de M_w y M_z , el peso molecular se puede obtener a partir de mediciones de dispersión absoluta de la luz usando las Ecuaciones 7 y 8.

$$\text{Ecuación 7} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum^i (w f_i * M_i)}{\sum^i w f_i}$$

$$\text{Ecuación 8} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum^i (w f_i * M_i^2)}{\sum^i (w f_i * M_i)}$$

El Material Polímero Ramificado de Forma Heterogénea de Etileno

Preferentemente, el material polímero de etileno que se combina con el primer componente es un material homopolímero de etileno, pero también podría ser un material interpolímero de etileno ramificado de forma heterogénea (por ejemplo, polimerizado Ziegler-Natta) con al menos una alfa-olefina de C_3 - C_{20} (por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)). Para el material homopolímero de etileno, la densidad es típicamente 0,97 g/cm³, pero la densidad medida puede ser un poco menor, mayor de o igual a 0,94 g/cm³ para materiales homopolímeros de etileno de muy alto peso molecular, tales como los pesos moleculares necesarios para el componente (A) de la invención (índices de fluidez de 0,001 a 1 g/10 min).

Los materiales interpolímeros ramificados de forma heterogénea de etileno/alfa-olefinas difieren principalmente de los materiales interpolímeros ramificados de forma homogénea de etileno/alfa-olefinas en su distribución de la ramificación. Por ejemplo, los materiales polímeros de LLDPE ramificados de forma heterogénea tienen una distribución de la ramificación, que incluye una porción muy ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), una porción moderadamente ramificada (similar a un polietileno moderadamente ramificado) y una porción esencialmente lineal (similar a un material homopolímero lineal de polietileno). Estas técnicas de fabricación para fabricar el material polímero de etileno ramificado de forma heterogénea se muestran en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.914.342 (Mitchell) y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.076.698 (Anderson et al.).

Ejemplos de catalizador adecuado para preparar el componente heterogéneo se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.314.912 (Lowery et al.), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.547.475 (Glass et al.), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.076.698 (Anderson), y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.612.300 (Coleman, III); ejemplos de catalizador adecuado para producir el componente homogéneo se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 5.026.798 y 5.055.438 (Canich); 3.645.992 (Elston); 5.017.714 (Welborn); y 5.064.802 (Stevens et al.).

La cantidad de cada una de estas fracciones varía dependiendo del conjunto de las propiedades deseadas del material polímero. Por ejemplo, el material homopolímero lineal de polietileno no tiene fracciones ramificadas ni altamente ramificadas, pero es lineal. Un polietileno heterogéneo de muy baja densidad con una densidad de 0,9 g/cm³ a 0,915 g/cm³ (tal como los materiales copolímeros ATTANETM vendidos por The Dow Chemical Company y FLEXOMERTM vendido por Union Carbide Corporation) tiene un porcentaje más alto de la fracción ramificada de cadena muy corta, disminuyendo así la densidad de la totalidad del material polímero.

LLDPE ramificado de forma heterogénea (tal como DOWLEXTM vendido por The Dow Chemical Company) tiene una menor cantidad de la fracción altamente ramificada, pero tiene una mayor cantidad de la fracción moderadamente ramificada.

Las Composiciones Formuladas

Las composiciones descritas en la presente invención también se pueden formar por cualquier procedimiento conveniente, incluyendo mezcla en seco de los componentes individuales y posterior mezcla en estado fundido o por mezcla en un estado prefundido en una extrusora separada (por ejemplo, un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender o una extrusora de husillos gemelos).

El Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.844.045, el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.869.575 y el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.448.341 describen, entre otras cosas, interpolimerizaciones de etileno y, opcionalmente, de alfa-olefinas de C₃-C₂₀, usando un catalizador homogéneo en al menos un reactor y un catalizador heterogéneo en al menos otro reactor. Los Documentos de Patentes de los Estados Unidos de números 6.566.446 (Parikh et al.) y 6.538.070 (Cardwell et al.) describen interpolimerizaciones de etileno usando un catalizador homogéneo en dos reactores diferentes, en los que las condiciones de polimerización varían de modo que afectan a la reactividad de los catalizadores. En cualquier caso, los reactores se pueden operar en paralelo o secuencialmente. En cualquier caso, los componentes del catalizador (que pueden incluir activadores, modificadores y cocatalizadores) se pueden inyectar muy cerca el uno del otro, por ejemplo, cada punto de inyección está dentro de dos pies lineales de cada otro punto de inyección del componente de catalizador, (pero no necesariamente pre-mezclado) en el mismo reactor.

Las composiciones también se pueden preparar fraccionando un material polímero de etileno/alfa-olefina heterogéneo en fracciones específicas de materiales polímeros, teniendo cada fracción una estrecha distribución de composición (es decir, ramificación), seleccionando la fracción con las propiedades especificadas, y mezclando la fracción seleccionada en las cantidades apropiadas con otro material polímero de etileno. Este método, obviamente, no es tan económico como las interpolimerizaciones in-situ del Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.844.045, del Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.869.575, del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.566.446, del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.538.070, y del Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.448.341, pero se pueden usar para obtener las composiciones de la invención.

Existe una variedad de maneras de fabricar estos tipos de materiales polímeros, e incluyen polimerizaciones en mezcla, en disolución y en fase gaseosa, especialmente preferente es el procedimiento en disolución. Varios Documentos de Patentes describen técnicas de polimerización, incluyendo los documentos USP 4.076.698 (Andersen et al.), USP 5.977.251 (Kao et al.) y WO 97/36942 (Kao et al.). Por procedimiento "en disolución" se quiere decir que el material polímero, típicamente 10-30 por ciento en peso de la disolución, pero que puede ser tan alto como 30-50 por ciento en peso de la disolución, y el/los número(s) no convertido(s) esta(n) substancialmente disuelto(s) en el disolvente; aunque debe entenderse que los sólidos y los gases (incluyendo al monómero no disuelto) pueden estar presentes en esta "disolución" sin que se produzca una substancial producción de gel, y de hecho se minimiza la formación del gel. A veces, el soporte para el catalizador es inerte y no soluble en la disolución, pero está suspendido en la "disolución". Sin embargo, catalizadores no soportados pueden ser solubles en la disolución y formar parte de la fase líquida. Sin embargo, la "disolución" está substancialmente en una fase líquida. Otro procedimiento en disolución se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.914.342 (Mitchell).

Artículos Fabricados a Partir de las Nuevas Composiciones

Muchos artículos fabricados útiles se benefician de las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Por ejemplo, se pueden usar las operaciones de moldeo para formar partes o artículos útiles fabricados a partir de las composiciones descritas en la presente invención, incluyendo diversos procedimientos de moldeo por inyección (por ejemplo, como el descrito en Modern Plastics Encyclopedia/89, Número mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 264-268, "Introduction to Injection Molding" por H. Randall Parker y en las páginas 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" por Michael W. Green, y los procedimientos de moldeo por soplado (por ejemplo, como el descrito en Modern Plastics Encyclopedia/89, Número mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 217-218; "Extrusion-Blow Molding" por Christopher Irwin, extrusión de perfiles, calandrado, pultrusión (por ejemplo, en tubos). Los artículos rotomoldeados también se pueden beneficiar de las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Las técnicas de rotomoldeo son bien conocidas por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, las descritas en Modern Plastics Encyclopedia/89, Número mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 296-301, "Rotational Molding" por RL. Fair.

Las fibras (por ejemplo, fibras cortadas, fibras por material fundido soplado o fibras hiladas (usando, por ejemplo, sistemas como se describen en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566, o 4.322.027, y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.413.110), telas tanto tejidas como no tejidas (por ejemplo, telas spunlaced descritas en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.485.706, o estructuras hechas de tales fibras (incluyendo, por ejemplo, mezclas de estas fibras con otras fibras, por ejemplo, tereftalato de polietileno, PET o algodón)) también se pueden fabricar a partir de las nuevas composiciones descritas en la presente invención.

La película y las estructuras de películas se benefician particularmente de las nuevas composiciones descritas en la presente invención y se pueden fabricar usando técnicas convencionales de fabricación de película caliente

soplada, u otros procedimientos de orientación biaxial, tales como procedimientos de marcos tensores y de doble burbuja. Una capa de película por soplado que comprende la composición preferentemente tiene una velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR, de menor de o igual a 0,3 g-mil/(100 pulgada² x día), medida de acuerdo con la norma ASTM F 1249-90.

5 Los procedimientos convencionales de película por soplado por calor se describen, por ejemplo, en The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, páginas 416-417 y Vol. 18, páginas 191-192. También se puede usar el procedimiento de fabricación de película de orientación biaxial tal como se describe en un procedimiento de "doble burbuja" como en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.352.849 (Mueller), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.597.920 (Golike), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.820.557 (Warren), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.837.084 (Warren), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.865.902 (Golike et al.), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.927.708 (Herran et al.), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.952.451 (Mueller), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.963.419 (Lusting et al.), y el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.059.481 (Lusting et al.), para fabricar estructuras de películas a partir de las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Las estructuras de películas también se pueden preparar como se describe en una técnica de marco tensor, tal como la usada para el polipropileno orientado.

20 Se describen otras técnicas de fabricación de película de múltiples capas para aplicaciones de envasado de alimentos en Packaging Foods With Plastics, por Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), pág. 19-27, y en "Coextrusion Basics" de Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties pág. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)).

25 Las películas pueden ser películas de capa única o de múltiples capas. La película fabricada a partir de las nuevas composiciones también se puede coextrusionar con la(s) otra(s) capa(s) o la película se puede estratificar sobre otra(s) capa(s) en una segunda operación, tal como la que se describe en Packaging Foods With Plastics, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1.991) o la que se describe en "Coextrusion For Barrier Packaging" por W. J. Schrenk y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Junio 15-17 (1981), pág. 211-229. Si se produce una película de capa única mediante una boquilla de película tubular (esto es, técnicas de película soplada) o boquilla plana (esto es, película fundida) como se describe por K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc., (1.992)), después la película debe seguir una etapa adicional de post-extrusión de adhesivo o de estratificación por extrusión a otras capas de material de envasado para formar una estructura de múltiples capas. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn y Jenkins), la película se puede estratificar más con capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requisitos físicos de la película final.

35 "Laminations Vs. Coextrusion" por D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre 1992), también discute la estratificación frente a la coextrusión. Las películas de capa única y coextrudidas también pueden pasar por otras técnicas de post-extrusión, tales como un procedimiento de orientación biaxial.

40 El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir estructuras de película de múltiples capas usando las nuevas composiciones descritas en la presente invención. Las nuevas composiciones comprenden al menos una capa de la estructura de la película. Similar a la película fundida, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Se puede revestir por extrusión un material de sellado sobre un substrato en forma de una de capa única o en forma de una mezcla extrudida coextrudida.

45 Las películas y capas de películas de esta invención son especialmente útiles en aplicaciones de conformado-llenado-sellado en vertical (VFFS, del inglés inglés vertical-form-fill-seal). Los Documentos de Patentes que describen mejoras para las aplicaciones de VFFS, en especial mejoras de los materiales polímeros, incluyen US 5.228.531; US 5.360.648; US 5.364.486; US 5.721.025; US 5,879,768; US 5.942.579; US 6.117.465.

Las películas y capas de películas de esta invención son también útiles como barreras de grasa tales como las aplicaciones de envasado de alimentos (por ejemplo, envasado de alimentos para perros).

50 Generalmente para una estructura de película de múltiples capas, las nuevas composiciones descritas en la presente memoria comprenden al menos una capa de la estructura total de película de múltiples capas. Otras capas de la estructura de múltiples capas incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de sujeción y/o capas estructurales.

55 Se pueden usar diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellos como más de una capa en la misma estructura de película. Algunos de estos materiales incluyen: hojas metálicas, nailon, materiales copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno, polipropileno orientado (OPP), materiales copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), materiales copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), materiales copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE,

nailon, materiales polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), y papel. Generalmente, las estructuras de película de múltiples capas comprenden de 2 a 7 capas.

5 La película se puede fabricar por extrusión en fundido (para las películas de capa única) o por coextrusión (para las películas de múltiples capas) mediante técnicas bien conocidas en la técnica. Las películas se pueden apagar, irradiar por irradiación con haz de electrones a una dosis de entre 20 y 35 kiloGrays, y recalentarse a su temperatura de orientación, y luego estirarse a una relación de 5:1 en cada una de las direcciones longitudinal y transversal.

10 La película de la presente invención se puede fabricar por cualquier procedimiento adecuado, incluyendo coextrusión, estratificación, revestimiento por extrusión, o unión por corona y preferentemente se fabrican por coextrusión tubular de fundido, tal como se muestra en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.551.380 (Schoenberg). Las bolsas fabricadas a partir de la película se pueden fabricar por cualquier procedimiento adecuado, tal como el que se muestra en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.741.253 (Brax et al.). Las bolsas selladas en el lateral o en el extremo se pueden fabricar a partir de películas de plegado sencillo o de plegado doble.

15 La película de la presente invención se puede orientar por cualquier procedimiento adecuado, incluyendo un procedimiento de burbuja atrapada o un procedimiento de marcos tensores simultáneo o secuencial.

20 La película de la presente invención puede tener cualquier espesor total deseado, siempre y cuando la película proporcione las propiedades deseadas para la operación de envasado en particular en la que se usan las películas. Los espesores de película final pueden variar, dependiendo del procedimiento, la aplicación del uso final, etc. Los espesores típicos varían de 0,1 a 20 mils, preferentemente 0,2 a 15 mils, más preferentemente 0,3 a 10 mils, más preferentemente 0,3 a 5 mils, más preferentemente 0,3 a 2 mils, tal como 0,3 a 1 mil.

La película de la presente invención puede una propagación de desgarro (ASTM 1938) de entre 3 y 10 gramos en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal.

25 La película de la presente invención puede tener un valor de turbidez de entre 0,1 y 5, más preferentemente entre 0,1 y 4,5, más preferentemente entre 0,1 y 4, más preferentemente entre 0,1 y 3,5, más preferentemente entre 0,1 y 3, más preferentemente entre 0,1 y 2,5, y lo más preferentemente entre 0,1 y 2. La película de la invención puede tener un valor de turbidez de 5 ó menor de 5, 4 ó menor de 4, 3,5 ó menor de 3,5, 3 ó menor de 3, 2,5 ó menor de 2,5, 2 ó menor de 2, ó 1 ó menos de 1.

30 La película de múltiples capas de la presente invención puede tener un valor carga pico/mil (ASTM D3763-95a) de al menos 155, más preferentemente al menos 160, más preferentemente al menos 165, más preferentemente al menos 167, más preferentemente al menos 170, más preferentemente al menos 170, más preferentemente al menos 175, más preferentemente al menos 180, más preferentemente al menos 185, más preferentemente al menos 190, y lo más preferentemente al menos 195 newtons/mil. Intervalos preferentes para carga pico/mil son entre 155 y 400, más preferentemente entre 155 y 390, más preferentemente entre 160 y 380, más preferentemente entre 165 y 370, más preferentemente entre 167 y 360, más preferentemente entre 170 y 350, más preferentemente entre 175 y 340, más preferentemente entre 180 y 330, más preferentemente entre 185 y 320, más preferentemente entre 190 y 310, y lo más preferentemente entre 195 y 300 millones de newtons/mil.

35 Los componentes poliméricos usados para fabricar la película de acuerdo con la presente invención también pueden contener cantidades apropiadas de otros aditivos normalmente incluidos en estas composiciones. Estos incluyen agentes de deslizamiento, antioxidantes, cargas, colorantes, pigmentos, estabilizadores de radiación, agentes antiestáticos, elastómeros, y otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica de las películas de envasado.

40 La película de múltiples capas de la presente invención puede tener un valor de energía para rotura/mil (ASTM D3763-95a) de al menos 1,28, más preferentemente al menos 1,30, más preferentemente al menos 1,35, más preferentemente al menos 1,40, más preferentemente al menos 1,45, más preferentemente al menos 1,50, más preferentemente al menos 1,55, más preferentemente al menos 1,58, más preferentemente al menos 1,60, más preferentemente al menos 1,65, más preferentemente al menos 1,70, más preferentemente al menos 1,75, más preferentemente al menos 1,80, más preferentemente al menos 1,85, y lo más preferentemente al menos 1,90 Julios/mil. Intervalos preferentes de energía para rotura por mil son entre 1,28 y 4,00, preferentemente entre 1,30 y 3,00, más preferentemente entre 1,35 y 3,00, más preferentemente entre 1,40 y 2,90, más preferentemente entre 1,45 y 2,85, más preferentemente entre 1,50 y 2,85, más preferentemente entre 1,55 y 2,80, más preferentemente entre 1,60 y 2,75, más preferentemente entre 1,65 y 2,75, más preferentemente entre 1,70 y 2,75, más preferentemente entre 1,75 y 2,75, y lo mas preferentemente entre 1,80 y 2,50 Julios/mil.

45 Las películas de múltiples capas de la presente invención pueden exhibir una resistencia a la tracción (ASTM D 882-95) de preferentemente al menos 18.000, más preferentemente al menos 19.000, más preferentemente al menos 20.000, más preferentemente al menos 21.000, más preferentemente al menos 21.500, más preferentemente al menos 22.000, más preferentemente al menos 22.500, y lo más preferentemente al menos 23.000 psi en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal, y preferentemente, en ambas direcciones longitudinal y transversal. Intervalos preferentes para la resistencia a la tracción son entre 18.000 a 200.000, y más

preferentemente entre 23.000 y 100.000 psi en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal, y preferentemente en ambas direcciones longitudinal y transversal.

Las películas de múltiples capas de la presente invención pueden exhibir una retracción libre (ASTM D 2732-83) a una temperatura de 93°C (200°F) de preferentemente al menos 8 por ciento, más preferentemente al menos 9 por ciento, más preferentemente al menos 10 por ciento, más preferentemente al menos 11 por ciento, más preferentemente al menos 13 por ciento, y lo más preferentemente al menos 15 por ciento en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal, y preferentemente en ambas direcciones longitudinal y transversal. Intervalos preferentes para la retracción libre a una temperatura de 93°C (200°F) son entre 8 por ciento y 50 por ciento, más preferentemente entre 10 por ciento y 45 por ciento, más preferentemente entre 15 por ciento y 40 por ciento en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal, y preferentemente en ambas de las direcciones longitudinal y transversal.

Las películas de múltiples capas de la presente invención pueden exhibir una retracción libre compuesta a una temperatura de 93°C (200 °F) de preferentemente al menos 16 por ciento, más preferentemente al menos 18 por ciento, más preferentemente al menos 20 por ciento, más preferentemente al menos 25 por ciento y lo más preferentemente al menos 30 por ciento. Intervalos preferentes para la retracción libre compuesta a una temperatura de 93°C (200 °F)son entre 16 por ciento y 100 por ciento, más preferentemente entre 20 por ciento y 90 por ciento, más preferentemente entre 25 por ciento y 75 por ciento, y lo más preferentemente entre 30 por ciento y 70 por ciento.

Las películas de múltiples capas de la presente invención pueden exhibir un equilibrio de retracción libre a una temperatura de 115°C (240 °F), de preferentemente menor de o igual a 30 por ciento, más preferentemente menor de 20 por ciento, más preferentemente menor de 15 por ciento, más preferentemente menor de 10 por ciento y lo más preferentemente menor de 5 por ciento. Intervalos preferentes para el equilibrio de retracción libre a una temperatura de 115°C (240 °F) son entre 0 por ciento y 30 por ciento, más preferentemente entre 0 por ciento y 20 por ciento, más preferentemente entre 0 por ciento y 15 por ciento, más preferentemente entre 0 por ciento y 10 por ciento, y lo más preferentemente entre 0 por ciento y 5 por ciento.

La película de múltiples capas de la presente invención se puede orientar por estiramiento a relaciones de estiramiento de preferentemente al menos 1,5:1, más preferentemente al menos 2:1, más preferentemente al menos 2,5:1, más preferentemente al menos 3:1, más preferentemente al menos 3,25:1, más preferentemente al menos 3,5:1, más preferentemente al menos 4:1, más preferentemente al menos 4,5:1, y lo más preferentemente al menos 5:1 en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal y preferentemente en ambas direcciones longitudinal y transversal. Intervalos preferentes para las relaciones de orientación por estiramiento son preferentemente entre 1,5:1 y 8:1, más preferentemente entre 3:1 y 7:1, y lo más preferentemente entre 4:1 y 6:1 en una o en ambas de las direcciones longitudinal y transversal, y preferentemente en ambas direcciones longitudinal y transversal.

La película de múltiples capas de la presente invención puede ser reticulada, por medios químicos o, más preferentemente, por irradiación tal como por irradiación con haz de electrones a una dosis de entre 10 y 200, más preferentemente entre 15 y 150, más preferentemente entre 20 y 150, y lo más preferentemente entre 20 y 100 kiloGray. Si bien la invención no tiene por qué ser irradiada, en una realización preferente, se puede usar la irradiación para mejorar la resistencia al impacto. Preferentemente, la película tiene una retracción libre equilibrada substancialmente. Preferentemente, al menos el 50 por ciento en volumen del volumen total de la película comprende una resina multicomponente de etileno/alfa-olefinas con un índice de fluidez menor de 5 g/10 minutos.

En las composiciones preferentes de resina, el primer componente comprende 40 por ciento a 60 por ciento en peso de la resina, y el segundo componente comprende 40 por ciento a 60 por ciento en peso de la resina. En las composiciones más preferentes de resina, el primer componente (homogéneo) comprende 45 por ciento a 55 por ciento en peso de la resina, y el segundo componente (heterogéneo) comprende 45 por ciento a 55 por ciento en peso de la resina. En las composiciones preferentes de resina, la composición final del material polímero de etileno tiene un índice de fluidez de aproximadamente 45 veces, o más, mayor que el índice de fluidez del componente homogéneo.

Se entiende que se pueden hacer variaciones de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención, que no se limita a las reivindicaciones y ejemplos específicos descritos en la presente invención. Todas las referencias, incluyendo las Patentes de los Estados Unidos citadas en la presente invención se incorporan expresamente a la presente invención por referencia en su totalidad.

EJEMPLO 1

El Ejemplo 1 es una mezcla fabricada in-situ de acuerdo con el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.844.045 (Kolthammer et al.), el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.869.575 y el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.448.341, en donde el material polímero ramificado de forma homogénea se fabrica en un primer reactor y es un material homopolímero de etileno con un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 0,02 g/10 min., y una densidad de mayor de aproximadamente 0,955 g/cm³, y una distribución de

peso molecular (M_w/M_n) de aproximadamente 2 y comprende aproximadamente 45 por ciento en peso de la composición total. Un material homopolímero ramificado de forma heterogénea de etileno se fabrica en un segundo reactor que funciona de forma secuencial con el primer reactor de tal manera que la composición final tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 0,9 g/10 min., y una densidad de mayor de aproximadamente 0,955 g/cm³; el componente heterogéneo comprende el 55 por ciento en peso restante de la composición total. La resina se produjo mezclando en el reactor una fracción estrecha de MWD producida por un catalizador de geometría restringida en el primer reactor, usando los catalizadores como los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.965.756 y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 6.034.022, y una fracción amplia de MWD producida por un catalizador estándar de Ziegler-Natta en un segundo reactor secuencial, usando los catalizados como los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.257.332, en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 3.051.690, en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.314.912 (Lowery, Jr. et al.), en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.547.475 (Glass et al.), en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.612.300 (Coleman, III) y en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 4.659.685 (Coleman, III). La composición total tiene un índice de fluidez (I_2) de aproximadamente 0,8-0,9 g/10 min, una densidad de aproximadamente 0,96 g/cm³, una relación de índice de fluidez (I_{10}/I_2) de aproximadamente 12 a 14. I_{21}/I_2 de menor de aproximadamente 70 y una distribución de peso molecular [M_w/M_n] de aproximadamente 8,4, como se describe en la Tabla 1.

La composición de la resina se fabrica en una película por soplado de tres capas (A/A/A) con propiedades de barrera de vapor de agua como las que se describen en la Tabla 2. La película de tres capas se fabricó en una línea de co-extrusión de película por soplado consistente en dos extrusoras 24 L/D Egan de 6,35 cm (2,5 pulgadas) y en una extrusora 24 L/D Johnson de 2 pulgadas. Las extrusoras están impulsadas por motores de corriente continua de 60 HP (Extrusora 1, capa externa), de 75 HP (Extrusora 2, capa central) y de 20 HP (Extrusora 3, capa interna). La extrusora 1 está equipada con un husillo de cortante de elevado desplazamiento sencillo de NewCastle de una relación de compresión de 2,88 y con un mezclador Twisted Egan Z. La extrusora 2 está equipada con un husillo de barrera DBS II de una relación de compresión 2,35 y con un mezclador Maddock. La extrusora 3 está equipada con un husillo de desplazamiento sencillo de Johnson de una relación de compresión 2,5 y con un mezclador Maddock. Se usa una boquilla de 3 capas (relación de capas 32/36/32) de Bottenfeld Gloucester de 20-3 cm (8 pulgadas) con enfriamiento de la burbuja interior y una boquilla de punzón de 70 mil. Todas las extrusoras son de ánima lisa con el barril calefactado y refrigerado. La presión se controla mediante transductores de presión en cada extrusora. Un microprocesador Extrol 6032 controla los parámetros de extrusión tales como rpm, % FLC (capacidad de carga completa, del inglés full load capacity), caballos de fuerza (HP, del inglés horse power), velocidad, anchura de la lámina colocada y temperatura de fusión de cada extrusora.

La resina se usa además como la capa barrera de vapor de agua en una película por soplado de múltiples capas (A/A/A) coextruidas y las propiedades de película resultante se recogen en la Tabla 3

35

Tabla 1 Características de la Resina

Resina	Ejemplo 1 (Componente A + Componente B)	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Densidad del Componente A (g/cm ³)	>0,955	---	---
I_2 del Componente A (g/10 min)	0,02 aprox.	---	---
Fracción en Peso del Componente A (porcentaje)	45	---	---
Densidad Global (g/cm ³)	0,9606	0,9574	0,9632
I_2 Global (g/10 min)	0,85	0,80	0,70
I_{10}/I_2 Global	13,1	14,5	16,3
I_{21}/I_2 Global	66,4	63,7	76,9
M_n	12.410	17.980	13.140
M_w	104.550	134.260	113.680
M_z (absoluto)	370.100	823.500	935.100
M_w/M_n	8,43	7,47	8,65
M_z/M_w	3,54	6,13	8,23
Resistencia Máxima Fundido cN (a 190°C)	al 4,5	5,5	9,5

Tabla 2: Características de la Película de Tres Capas: Composición de la Película A/A/A, donde A = Resina de Barrera de Humedad

Resina	Relación de Soplado (BUR)*	Temp. de Fundido de la Extrusora 1/2/3 (°F) [°C]	Contra-presión de la Extrusora 1/2/3 (Adaptador) (psi) [kPa]	Caballos de Fuerza de la Extrusora 1/2/3 (Amps)	Velocidad de Salida, (lb/h) [kg/h]	WVTR (g-mil/(100 pulgada ² día))** x
Ej. 1	1,8	380/381/379 [193/194/193]	1.940/2.280/1.960 [1,34×10 ⁴ /1,57×10 ⁴ /1,35×10 ⁴]	11/6/5	229 [104]	0,23
Ej. Comp. 1	1,8	379/384/383 [193/196/195]	2.500/2.390/2.180 [1,72×10 ⁴ /1,65×10 ⁴ /1,50×10 ⁴]	14/8/5	230 [104]	0,25
Ej. Comp. 2	1,8	369/373/372 [187/189/189]	2.010/1.920/1.790 [1,39×10 ⁴ /1,32×10 ⁴ /1,23×10 ⁴]	12/7/5	233 [106]	0,48

* BUR (del inglés Blow Up Ratio) es la relación entre el diámetro de la burbuja y el diámetro de la boquilla

** 1 mil = 1/1.000 pulgada = 25,4 micrometros

La Tabla 2 muestra una capacidad de procesamiento mejorada para la resina y equilibrio de comportamiento de la transmisión del vapor de agua para el Ejemplo 1, en comparación con los ejemplos comparativos.

5 Tabla 3: Características de la Película de Múltiples Capas: Composición de la Película A/A/A, donde A = Resina de Barrera de Humedad

Propiedades*	Ej. 1	Ej. Comp. 1
WVTR** a 1,25 mils (a 31,75 micrometros)	0,14	0,17
WVTR** a 1,75 mils (a 44,45 micrometros)	0,11	0,10
Módulo Secante (psi)/[kPa] 1,25 mils, MD	155.000 [1,07 x 10 ⁶]	134.000 [9,24x 10 ⁵]
Módulo Secante (psi)/[kPa] 1,25 mils, CD	172.000 [1,19 x 10 ⁶]	181.000 [1,25 x 10 ⁶]
Módulo Secante (psi)/[kPa] 1,75 mils, MD	145.000 [1,00 x 10 ⁶]	132.000 [9,1 x 10 ⁵]
Módulo Secante (psi)/[kPa] 1,75 mils, CD	164.000 [1,13 x 10 ⁶]	171.000 [1,18 x 10 ⁶]
Rigidez Instron (g) 1,25 mils, MD	3,6	2,7
Rigidez Instron (g) 1,25 mils, CD	4,2	3,9
Rigidez Instron (g) 1,75 mils, MD	9,5	7,3
Rigidez Instron (g) 1,75 mils, CD	10,4	10,7
Contrapresión de Extrusora (psi)/[kPa]	5.500 [3,79 x 10 ⁴]	6.300 [4,34 x 10 ⁴]

*Todos los datos a 2,4:1 BUR; ** g/100 pulgada²/día

En general, las películas fabricadas a partir de las nuevas composiciones formuladas de etileno exhiben una buena estabilidad de burbuja durante su fabricación, y una especialmente buena baja velocidad de transmisión de vapor de agua.

5 La velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película de HDPE está fuertemente afectada por la morfología de la fracción cristalina. Hemos encontrado que una fracción de peso molecular (MW) elevado, aun cuando está presente en bajas concentraciones, puede inducir una morfología cristalina shish-kabob que es perjudicial para el comportamiento WVTR. Por lo tanto, es preferente una estrecha distribución de peso molecular (MWD, del inglés molecular weight distribution) para prevenir la aparición de la no deseada morfología shish-kabob eliminando el componente de alto peso molecular. Además, un experto en la técnica debería saber que no sería deseable la ramificación de cadena larga (LCB, del inglés long chain branching), ya que las interacciones de las cadenas retardarían la relajación de las moléculas ramificadas. Por otra parte, con el fin de obtener una buena capacidad de procesamiento de la resina, son deseables una amplia MWD y la presencia de LCB.

15 En esta invención, en contra de la comprensión actual de la relación MWD-LCB-WVTR, hemos descubierto que se pueden fabricar resinas de amplia MWD con buen comportamiento WVTR. Esto se logra utilizando un catalizador de metaloceno de sitio sencillo, una MWD bimodal, y la eliminación de fracciones de elevado peso molecular. Sorprendentemente, la LCB a partir de un catalizador de geometría restringida de un solo sitio no causa la no deseada morfología shish-kabob. Por lo tanto, la arquitectura molecular del HDPE en base a una geometría restringida de un solo sitio y bimodal proporciona una capacidad mejorada de procesamiento y, al mismo tiempo proporciona una mejor barrera a la transmisión de vapor de agua. La película de HDPE con buenas propiedades de barrera de vapor de agua encuentra aplicación en el envasado de alimentos secos, ya que aumenta la vida útil de los alimentos.

REIVINDICACIONES

1. Una película que comprende al menos una capa fabricada a partir de una composición de material polímero, en donde la composición comprende:
 - 5 (A) de 35 a 65 por ciento en peso de la composición de un material polímero de etileno con una densidad de mayor de o igual a $0,94 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez de 0,001 a 1 gramos/10 minutos, medido de acuerdo con la ASTM D-1238-03, y
 - 10 (B) de 35 a 65 por ciento en peso de la composición de un material polímero de etileno con una densidad mayor de o igual a $0,94 \text{ g/cm}^3$, un índice de fluidez de 50 a 700 gramos/10 minutos, en donde (A) comprende al menos un material interpolímero ramificado de forma homogénea con una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,5 a 3.
2. La película de la Reivindicación 1, en donde la capa de película tiene una velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR, de menor de o igual a $0,3 \text{ g-mil}/(100 \text{ pulgada}^2 \times \text{día})$, medida de acuerdo con la norma ASTM F 1249-90.
3. La película de la Reivindicación 1, en donde (A) y (B) son cada uno un material homopolímero de etileno.
- 15 4. Una composición de un material interpolímero o material homopolímero de etileno con una fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo que es al menos 2,5 por ciento pero no más de 20 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS.
- 20 5. Una composición de un material interpolímero o material homopolímero de etileno con una fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial que no es más de 25 por ciento pero al menos 10 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 25 6. La composición de etileno de la Reivindicación 4, en donde la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial no es más de 25 por ciento pero al menos 10 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 30 7. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo es igual a o menor de 15 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS, y en donde la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 15 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 35 8. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo es igual a o menor de 10 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS, y en donde la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 20 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 40 9. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje de un cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 15 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 45 10. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 20 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
- 50 11. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un detector de dispersión de luz laser de bajo ángulo es igual a o menor de 15 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS.
12. La composición de etileno de la Reivindicación 7, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 20 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.
13. La composición de etileno de la Reivindicación 6, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-LS que tiene un peso molecular igual a o mayor de 1.000.000 determinado por cromatografía de permeación

en gel con un detector de dispersión de luz laser de bajo ángulo es igual a o menor de 10 por ciento del área total del cromatograma GPC-LS.

5 14. La composición de etileno de la Reivindicación 13, en donde la fracción de porcentaje del cromatograma GPC-RI que tiene un peso molecular igual a o menor de 10.000 determinado por cromatografía de permeación en gel con un refractómetro diferencial es igual a o mayor de 15 por ciento del área total del cromatograma GPC-RI.

15. Una película que comprende al menos una capa fabricada a partir de la composición de material polímero de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

Figura 0: Respuesta de GPC-LS de NBS 1476

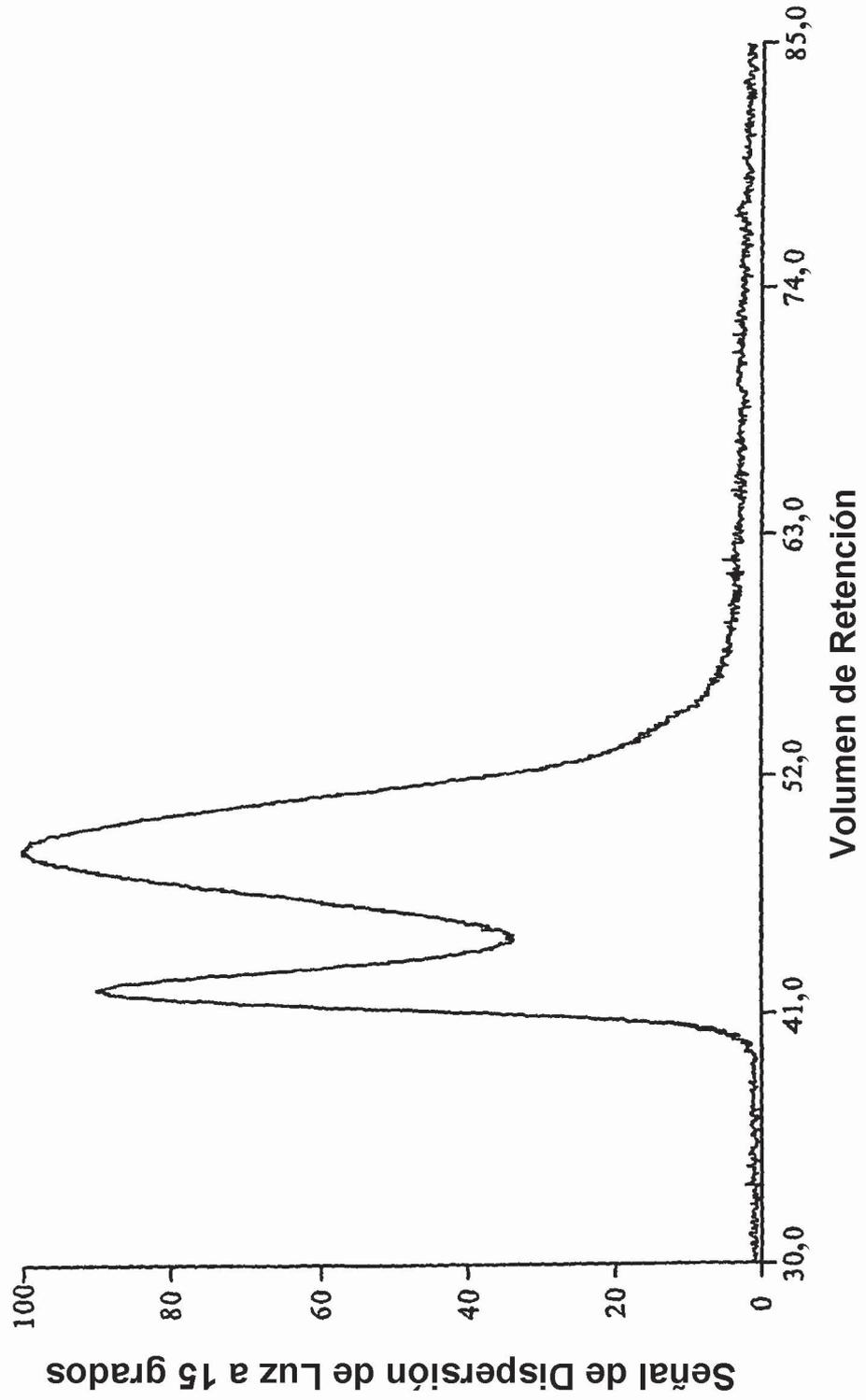


Figura 1.
Fracción Acumulada del Detector Refractométrico

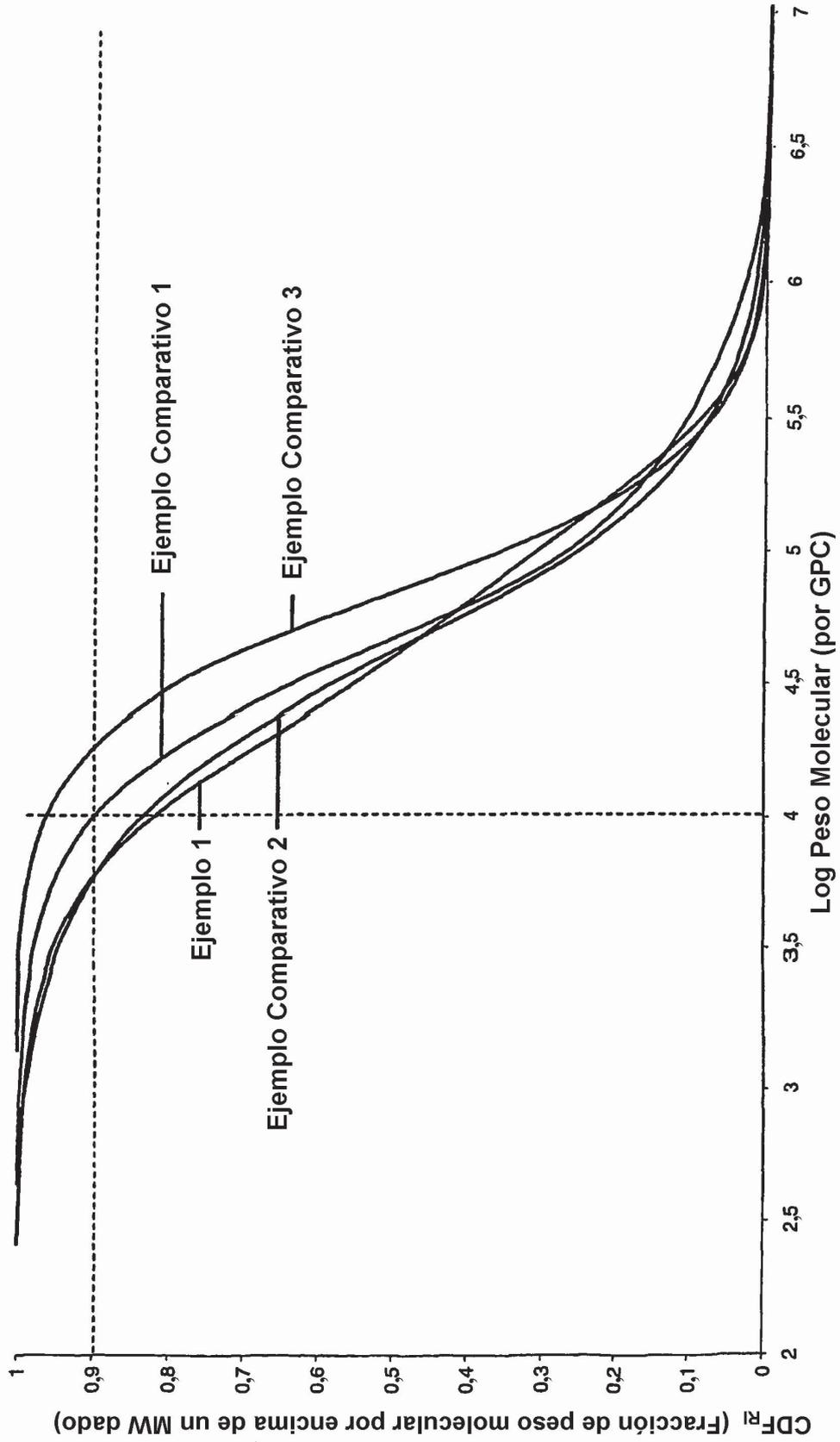


Figura 2. Fracción Acumulada del Detector (Detector de Dispersión de Luz)

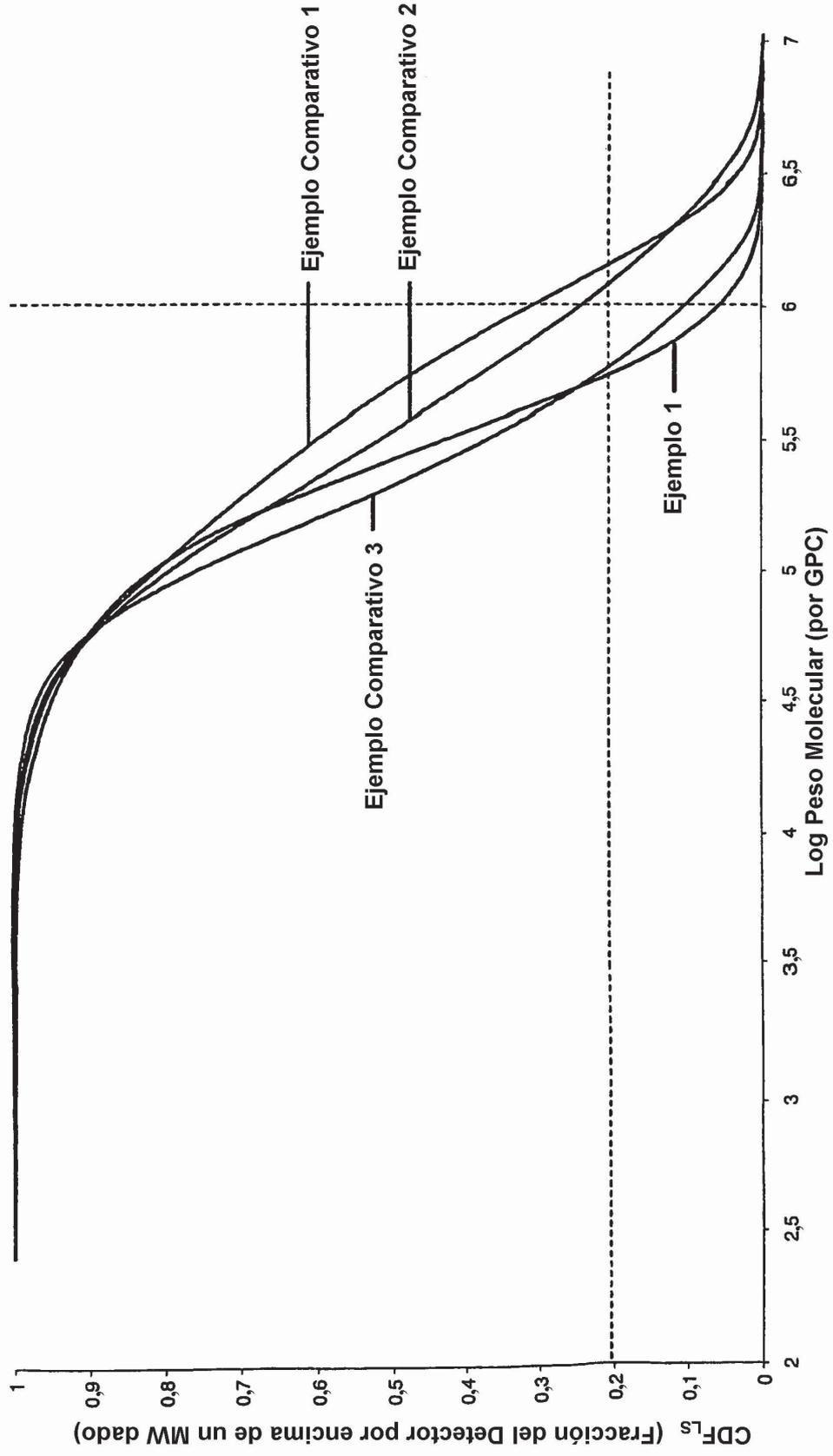


Figura 3. Sobreposición de GPC LS

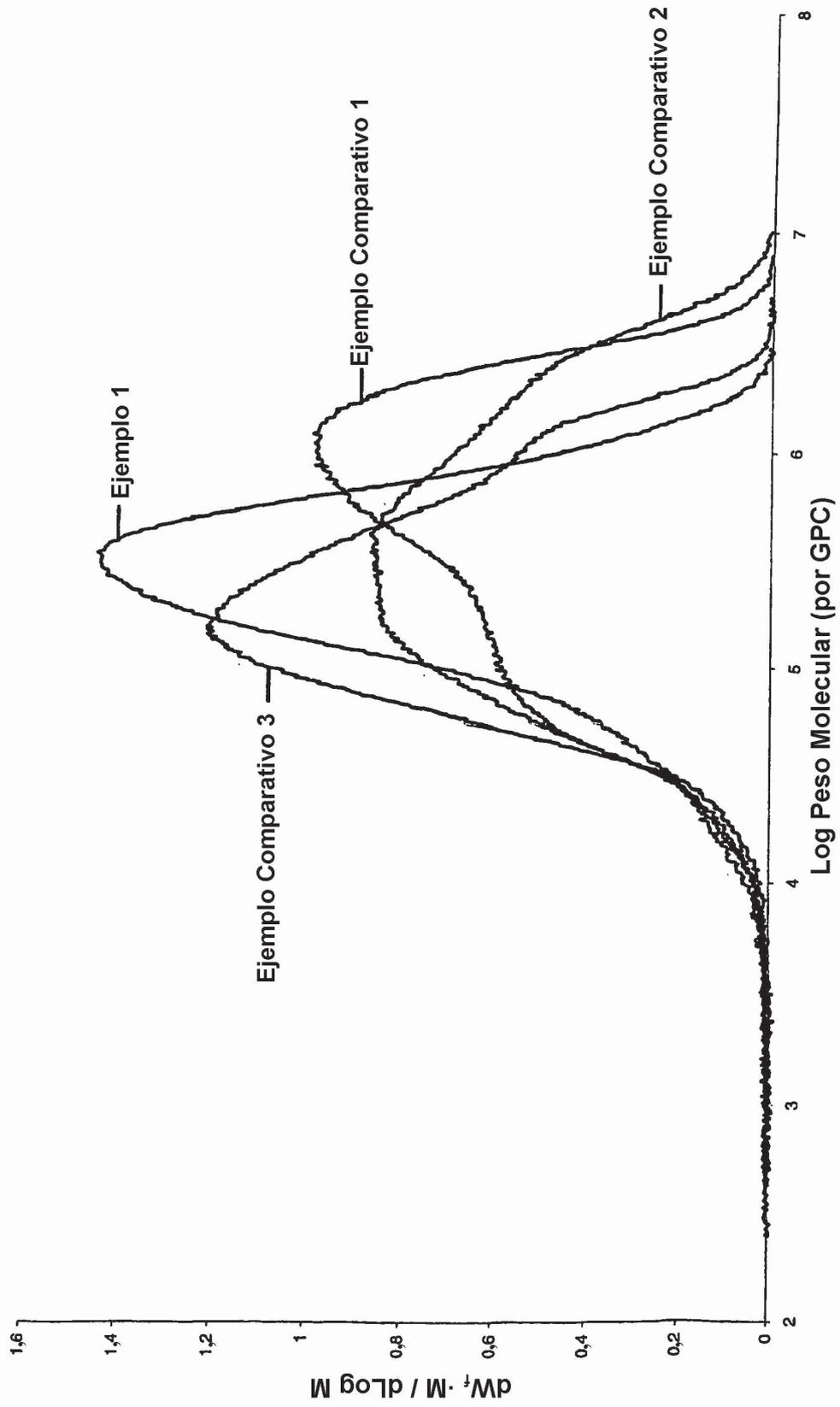


Figura 4. Comparación de Reología a 190°C

