



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 369 694**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **96928120 .3**  
96 Fecha de presentación : **08.08.1996**  
97 Número de publicación de la solicitud: **0853549**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.1998**

54 Título: **Películas que comprenden polietileno catalizado por metaloceno.**

30 Prioridad: **15.08.1995 US 515498**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.12.2011**

73 Titular/es: **Chevron Phillips Chemical Company LP**  
**10001 Six Pines Drive**  
**The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es: **Sukhadia, Ashish, M.;**  
**Rohlfing, David, C.;**  
**Janzen, Jay;**  
**Des Lauriers, Paul, J.;**  
**Byers, Jim, D.;**  
**Moore, Louis, Jr.;**  
**Welch, M., Bruce;**  
**Palackal, Syriac, J.;**  
**Whitte, William, M.;**  
**Coutant, William, R. y**  
**Cowan, Kiplan, D.**

74 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

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).

ES 2 369 694 T3

**DESCRIPCIÓN**

Películas que comprenden polietileno catalizado por metaloceno.

**5 Campo de la invención**

La presente es una continuación en parte de la Solicitud de patente estadounidense copendiente Serie No. 08/515.498 presentada el 15 de agosto de 1995. La invención se refiere a películas de polímeros que se producen a partir de un monómero que consiste esencialmente de etileno. En otro aspecto, la presente invención se refiere a películas de polietileno que tienen un buen equilibrio de propiedades físicas, de procesamiento y ópticas.

**Antecedentes de la invención**

En su sentido más amplio, el término "película" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a materiales autoportantes que tienen un amplio intervalo de espesor. Ejemplos incluirían espesores en el intervalo de  $1,3 \times 10^{-6}$  m (0,05) hasta aproximadamente  $1,0 \times 10^{-3}$  m (40 milipulgadas), más típico aproximadamente  $6,3 \times 10^{-6}$  m (0,25) a aproximadamente  $1,3 \times 10^{-4}$  m (5 milipulgadas) (1 milipulgada equivale a 1/1000 de una pulgada). Las películas se pueden producir utilizando una variedad de técnicas tales como moldeo, soplado y extrusión.

En el pasado se ha observado que la buena claridad en las películas sopladas de polietileno, como lo indican la baja turbidez y el elevado brillo, depende de varios factores. Típicamente la turbidez aumenta (y el brillo disminuye) a medida que la densidad del polímero y la distribución del peso molecular aumentan. Además, se ha observado que típicamente la rugosidad de la superficie aumenta a medida que la densidad y la distribución del peso molecular aumentan. Por otra parte, se ha observado que la rigidez de la película, que a menudo es una propiedad deseada de la película soplada dependiente de la aplicación real, aumenta a medida que aumenta la densidad. Por lo tanto, usualmente ha existido una compensación entre la claridad de la película y la rigidez en las películas sopladas de polietileno.

A menudo en la formación de películas de múltiples capas, se ha empleado una capa base de polietileno de alta densidad y elevado peso molecular o polietileno de alta densidad y peso molecular medio a fin de aportar resistencia y se ha suministrado un polietileno de baja densidad o una capa de polietileno de baja densidad para brindar otras propiedades. Sin embargo, a menudo se ha observado que el polietileno de baja densidad y las capas de polietileno de baja densidad lineal son pegajosas y viscosas a menos que se incluyan agentes antibloqueantes. Estos agentes antibloqueantes, sin embargo, en general, tienen además un efecto adverso sobre la claridad y las propiedades físicas.

Un objetivo de la presente invención es proveer un procedimiento para producir películas de polímeros de etileno que tengan una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  las cuales tengan un buen equilibrio de propiedades de procesamiento, físicas y ópticas.

Otros aspectos, objetivos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de los siguientes comentarios.

**Compendio de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se provee una película autoportante inusualmente transparente que comprende al menos una capa que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8 donde el polímero de dicha capa consiste esencialmente de polietileno que tiene una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  y una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de no más de 4 como se define en la reivindicación 1. El polietileno de peso molecular reducido que tiene una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  se selecciona preferiblemente de polietilenos que pueden transformarse en una película soplada de  $2,5 \times 10^{-5}$  m (1 milipulgada) que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8 o, por sobre todo, preferiblemente, no mayor que 10.

En una realización preferida, la película tiene sólo una capa de polímero que consiste esencialmente de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de 0,93 a aproximadamente  $0,945 \text{ g/cm}^3$  y una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4, o más preferiblemente aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,5. En otra realización preferida la película es de múltiples capas y al menos una capa tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8, más preferiblemente un porcentaje de turbidez menor que 10, y comprende polietileno que tiene una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  y una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) no mayor que 4.

**60 Descripción detallada de la invención**

El polietileno útil para producir las películas de la invención se puede producir utilizando un adecuado sistema catalizador de polimerización que contiene metaloceno. En una realización particularmente preferida el polietileno se produce en una suspensión espesa, es decir, mediante un procedimiento del tipo de formación de partículas en el que el polímero se forma en condiciones tales que el polímero se produce en forma de partículas sólidas que se pueden separar fácilmente del diluyente de polimerización líquido. En estas polimerizaciones en forma de partículas es preferible que el sistema catalizador que contiene metaloceno se emplee en una forma que sea sustancialmente insoluble en el diluyente de polimerización durante el proceso de polimerización. Se conocen varias técnicas para

producir estos sistemas catalizadores relativamente insolubles. Algunos ejemplos se muestran en las patentes US. 5.354.721, 5.411.925 y 5.414.180.

Un tipo particularmente preferido de sistema catalizador por metalloceno sólido relativamente insoluble se puede producir prepolimerizando una mezcla de metalloceno, preferiblemente un metalloceno que tiene sustituyentes insaturados, y un co-catalizador adecuado en presencia de una olefina, que contiene en general 2 a 8 átomos de carbono. En una realización particularmente preferida el sistema catalizador sólido se obtiene polimerizando etileno en presencia de un diluyente líquido de tipo alcano en condiciones de polimerización en suspensión espesa utilizando un tipo especial de sistema catalizador basado en metalloceno. El sistema catalizador es un catalizador sólido que se prepara (a) combinando dicloruro de 5-(9-fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-hexeno-1 zirconio y metilaluminóxano en un líquido, (b) prepolimerizando etileno en el líquido resultante, y (c) separando el sistema catalizador prepolimerizado sólido resultante del líquido. Se prefiere que el líquido empleado en la etapa (a) sea un líquido orgánico en el que el metilaluminóxano sea al menos parcialmente soluble. En la etapa (a) se emplea preferiblemente algún disolvente aromático. Ejemplos de disolventes aromáticos incluyen benceno, tolueno, etilbenceno, dietilbenceno y similares. Preferiblemente la cantidad de líquido debe ser tal como para disolver el producto de reacción entre el metalloceno y el aluminóxano, proveer la viscosidad de polimerización deseable y permitir un buen mezclado. Durante el mezclado, la temperatura se mantendría preferiblemente por debajo de la que originaría la descomposición del metalloceno. Típicamente la temperatura oscilaría en el intervalo de aproximadamente -50°C a aproximadamente 150°C. Preferiblemente, el metalloceno, el aluminóxano y el diluyente líquido se combinan a temperatura ambiente, es decir aproximadamente 10°C a 30°C. La reacción entre el aluminóxano y el metalloceno es relativamente rápida. La velocidad de reacción varía en un amplio intervalo, sin embargo en general se desea que estén en contacto durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora.

Además está dentro del alcance de la invención llevar a cabo la etapa (a) en presencia de un sólido particulado. Se pueden emplear numerosos sólidos particulados. Típicamente este sólido sería cualquier sólido inorgánico que no interfiera con los resultados finales deseados. Los ejemplos incluyen soportes porosos tales como talco, óxidos inorgánicos, resinas para soportar el material tales como poliolefinas particuladas. Ejemplos de materiales de tipo óxido inorgánico incluyen óxidos de metales de los Grupos II-V, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, y mezclas de los mismos óxidos. Otros ejemplos de óxidos inorgánicos son magnesia, titanía, zirconia y similares.

Si se emplea un sólido, en general es deseable que el sólido se deshidrate completamente antes del uso. Preferiblemente se deshidrata para que contenga menos de 1 por ciento de pérdida por ignición. La deshidratación térmica se puede llevar a cabo al vacío o mientras se purga con un gas inerte seco tal como nitrógeno a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 1000°C y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 870°C. Las consideraciones de presión no se consideran críticas. La duración del tratamiento térmico puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 24 horas según sea necesario.

Además, la deshidratación se puede obtener sometiendo el sólido a tratamiento químico para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo superficiales. El tratamiento químico en general es capaz de convertir todos los grupos hidroxilo del agua de la superficie del óxido en especies relativamente inertes. Los agentes químicos útiles son, por ejemplo, monóxido de carbono, sulfuro de carbonilo, trimetilaluminio, cloruro de etil magnesio, clorosilanos tales como  $\text{SiCl}_4$ , disilazano, trimetilclorosilano, dimetilamino trimetilsilano y similares.

La cantidad de aluminóxano y metalloceno utilizada para formar un sistema catalizador líquido para la prepolimerización puede variar en un amplio intervalo. Típicamente, sin embargo, la relación molar del aluminio del aluminóxano al metal de transición del metalloceno está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20.000:1; más preferiblemente se utiliza una relación molar de aproximadamente 50:1 a aproximadamente 2.000:1. Si se utiliza un sólido particulado, es decir, sílice, en general se utiliza en una proporción tal que la relación entre el peso del metalloceno y el sólido particulado están en el intervalo de aproximadamente 0,00001/1 a 1/1, más preferiblemente 0,0005/1 a 0,2/1.

La prepolimerización se efectúa en el sistema catalizador líquido, que puede ser una solución, una suspensión espesa o un gel en un líquido. Se puede utilizar una amplia gama de olefinas para la polimerización. Típicamente, sin embargo, la prepolimerización se realizará utilizando una olefina, preferiblemente seleccionada de etileno y alfa-olefinas no aromáticas, tales como propileno. Está dentro del alcance de la invención utilizar una mezcla de olefinas; por ejemplo, se puede utilizar etileno y una alfa-olefina superior para la prepolimerización. El uso de una alfa-olefina superior, tal como 1-butenio, con etileno, se cree que incrementa la proporción de copolimerización que se produce entre el monómero olefínico y la porción insaturada olefínica del metalloceno.

La prepolimerización se puede llevar a cabo en condiciones relativamente suaves. Típicamente esto involucraría el uso de presiones bajas de la olefina y temperaturas relativamente bajas diseñadas para evitar la descomposición puntual que surge a partir de concentraciones altas de calor localizado. La prepolimerización típicamente se produce a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -15°C a aproximadamente +150°C, más típicamente en el intervalo de 0°C a aproximadamente +30°C. La cantidad de polímero puede variar pero típicamente estaría en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 95 por ciento en peso del sistema catalizador sólido prepolimerizado resultante, incluso más preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 80 por ciento en peso. En general es deseable llevar a cabo la prepolimerización al menos hasta un punto donde sustancialmente todo el metalloceno esté en el sólido más que en el líquido, dado que maximiza el uso del metalloceno.

Después de la prepolimerización, el catalizador prepolimerizado sólido resultante es separado de la mezcla de reacción líquida. Se pueden utilizar varias técnicas conocidas en la técnica para llevar a cabo esta etapa. Por ejemplo, el material podría separarse por filtración, decantación o evaporación al vacío. Actualmente se prefiere, sin embargo, no confiar en la evaporación al vacío dado que se considera deseable eliminar sustancialmente todos los componentes solubles del producto de reacción líquida de la prepolimerización del catalizador prepolimerizado sólido resultante antes que se almacene o se utilice para una polimerización posterior. Después de separar el sólido del líquido, el sólido resultante se lava preferiblemente con un hidrocarburo y se seca utilizando un alto vacío para eliminar sustancialmente todos los líquidos u otros componentes volátiles que podrían incluso asociarse con el sólido. El secado al vacío se lleva a cabo preferiblemente en condiciones relativamente moderadas, es decir temperaturas por debajo de 100°C. Más típicamente el sólido prepolimerizado se seca sometándolo a alto vacío a una temperatura de aproximadamente 30°C hasta obtener un peso sustancialmente constante. Una técnica preferida emplea al menos un lavado inicial con un hidrocarburo aromático, tal como tolueno, seguido de un lavado con un hidrocarburo parafínico, tal como hexano, y con posterioridad el secado al vacío.

Está también dentro del alcance de la presente invención añadir un sólido particulado al sistema catalizador líquido después de que se haya formado y con posterioridad llevar a cabo la prepolimerización en presencia de ese sólido. Otra opción es añadir un sólido particulado del tipo antes mencionado después de la prepolimerización o después que el sistema catalizador sólido prepolimerizado haya sido separado del líquido.

Este sistema catalizador sólido prepolimerizado resultante es capaz de preparar polímeros de etileno que tienen un intervalo bastante amplio de densidades. Típicamente, al preparar versiones de densidad inferior, el etileno se polimeriza en combinación con una cantidad más pequeña, en general menor que 20 por ciento en moles, de al menos otra alfa-olefina, que contiene en general aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, ejemplos de los cuales incluyen hidrocarburos alifáticos tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y similares. El sistema catalizador sólido prepolimerizado se puede emplear utilizando condiciones de polimerización en suspensión espesa. Típicamente la temperatura de polimerización se seleccionaría para proveer condiciones de polimerización en suspensión espesa en el diluyente líquido particular seleccionado. Típicamente la temperatura oscilaría en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 130°C. Con isobutano como diluyente líquido, se han encontrado convenientes temperaturas en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C. Para producir polímeros para aplicaciones de películas, en general es deseable producir un polímero que tenga un índice de fusión menor que 5 dg/min. Esto puede obtenerse ajustando la relación molar de hidrógeno a etileno en el proceso de polimerización, cambiando la temperatura del reactor, y/o cambiando la concentración de etileno.

Cuando la polimerización se lleva a cabo en un proceso en suspensión espesa de tipo bucle, en general es deseable incluir en la mezcla de reacción una pequeña cantidad de agente antiestático. Un ejemplo de este tipo de agente antiestático es el material comercializado por DuPont Chemical Co. con el nombre comercial Stadis 450.

En una polimerización del tipo formación de partículas, el tipo de sistema catalizador antes descrito es capaz de producir homopolímeros y copolímeros de polietileno que tienen densidades de 0,925 g/cm<sup>3</sup> o mayores con distribuciones de pesos moleculares de no más de 4 que son útiles para producir películas que tienen un porcentaje de turbidez menor que 17,8, teniendo los polietilenos especialmente preferidos densidades en el intervalo de 0,925 a 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Los polímeros producidos de esta manera tienen bajas energías de activación de flujo, es decir por debajo de aproximadamente 25 kJ/mol, y un esfuerzo cortante crítico al inicio de la rotura del fundido menor que 4 x 10<sup>5</sup> Pa (4 x 10<sup>6</sup> din/cm<sup>2</sup>). Esto se considera que indica que los polímeros son polímeros sustancialmente lineales, sustancialmente libres de ramificaciones de cadena larga. El número de ramificaciones de cadena larga en estos polímeros se considera menor que 0,01/1000 átomos de carbono. El término "ramificación de cadena larga" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a ramificaciones que tienen una longitud de cadena de al menos 6 átomos de carbono. Un procedimiento para determinar la ramificación de cadena larga se divulga en Randal, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (243), 285-297.

Además se cree que los polímeros de etileno producidos en un proceso de formación de partículas con ese sistema catalizador tienen una distribución muy uniforme de ramificaciones de cadena corta tanto en el nivel intramolecular (distribuciones de secuencia monomérica a lo largo de la cadena) como en el nivel intermolecular (distribución monomérica entre las cadenas de polímeros de diferentes pesos moleculares). Los homopolímeros y los copolímeros de etileno-hexano producidos con estos catalizadores son particularmente inusuales en el sentido que contienen ramificaciones de etileno aunque no se emplee comonomero de buteno en la polimerización. Se teoriza que el buteno se forma *in situ* en la polimerización y que esto da por resultado una distribución muy uniforme de las ramificaciones de etileno. La respuesta al esfuerzo cortante de estos polímeros es esencialmente independiente de la distribución de pesos moleculares.

Típicamente es deseable añadir estabilizantes al polímero recuperado del proceso de polimerización. En la técnica se conoce una cantidad de paquetes de estabilización adecuados. Los estabilizadores se pueden incorporar en el polímero durante una etapa de peletización o por reextrusión de los pellets producidos previamente. Un ejemplo de estabilizante sería el antioxidante Irganox® 1010 que se cree es un estabilizante de polifenol impedido que contiene tetrakis [metilen 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenilpropionato)]metano producido por Ciba-Geigy Corporation. Otro ejemplo es el aditivo PEP-Q®, que es un producto de Sandoz Chemical, el principio primario del cual se cree es el tetrakis-(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4' bifenil fosfonito. Otros aditivos estabilizantes comunes incluyen estearato de calcio o estearato de zinc. Incluso otros estabilizantes normalmente utilizados incluyen el antioxidante Ultrinox 626,

que es un producto de GE, el principio primario del cual se cree es el bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito, y el antioxidante Ultrinox 627<sup>a</sup>, que se cree es el Ultrinox 626 que contiene aproximadamente 7% en peso de un hidrocarbonato de magnesio y aluminio. Estos aditivos estabilizantes se pueden emplear en general en cualquier proporción adecuada. Las cantidades utilizadas en general son las mismas que han sido utilizadas para otros polímeros de polietileno. A menudo las proporciones para cada aditivo son inferiores a 0,2 por ciento en peso sobre la base del peso del polímero.

El peso molecular del polietileno utilizado para producir la película de la invención puede variar en un amplio intervalo. Típicamente, para formar películas por soplado es deseable que el polímero tenga un índice de fusión en el intervalo de aproximadamente 0,1-10 dg/min, más preferiblemente aproximadamente 0,2-5 dg/min. En general, si el índice de fusión del polímero es menor que 1, a menudo es deseable incorporar una proporción mejoradora del proceso de un fluoroelastómero auxiliar de procesamiento. Un ejemplo es el fluoroelastómero comercializado con el nombre comercial Viton de E. I. DuPont de Nemours & Co. Otro ejemplo es el fluoropolímero comercializado con el nombre comercial Dynamar FX-9613 de 3M Company. La proporción de fluoropolímero empleado puede variar en un amplio intervalo dependiendo de los resultados particulares deseados. Típicamente, se emplearía en una proporción en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento en peso sobre la base del peso del polietileno. En algunos casos el fluoroelastómero se emplea en forma de mezcla maestra en la que el fluoroelastómero se dispersa en un polímero tal como el copolímero LLDPE de buteno y etileno. Un ejemplo de este material es la mezcla maestra auxiliar de procesamiento Ampacet 10919 disponible de AMPACET Corp.

En algunas aplicaciones puede ser deseable incluir en el polímero de una o más de las capas un agente de lubricación/antibloqueante, particularmente para capas producidas a partir de polímeros que tienen una densidad menor que 0,925 g/cm<sup>3</sup>. En general estos materiales son compuestos inorgánicos. Algunos ejemplos incluyen mica, talco, sílice, carbonato de calcio y similares. Un ejemplo típico sería el concentrado para lubricación/antibloqueante Ampacet 10430 disponible de AMPACET Corp.

Está también dentro del alcance de la presente invención para el polietileno que se utiliza para producir las películas de la invención que contenga otros aditivos normalmente incluidos en polietilenos, tales como estabilizantes térmicos, estabilizantes a la intemperie, lubricantes, etc., en proporciones que no afecten indebidamente los objetivos de la presente invención. Está también dentro del alcance de la presente invención mezclar el polietileno de peso molecular de rango estrecho requerido que tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,925 g/cm<sup>3</sup> con otros polímeros en la medida que la proporción de los otros polímeros no afecte indebidamente las propiedades beneficiosas del polietileno requerido, es decir baja turbidez y buenas propiedades de manejo. En general el polietileno requerido tiene más de aproximadamente 50 por ciento en peso del polímero, más típicamente al menos 90 por ciento en peso del polímero, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 99,5 por ciento en peso del polímero.

Está dentro del alcance de la presente invención preparar películas de capa única que tengan una turbidez menor que 17,8 utilizando polietileno que tiene una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de no más de aproximadamente 4. Se considera que estas películas se pueden producir por moldeado, soplado, y extrusión.

Está también dentro del alcance de la presente invención utilizar este tipo de capa de película para formar una película de múltiples capas. Los polímeros empleados en las otras capas se pueden seleccionar en general de cualquiera de los materiales poliméricos utilizados en las películas de producción. De este modo las otras capas no necesitan limitarse a los polímeros de etileno sino que podrían contener otros polímeros tales como copolímero de propileno-buteno, poli(1-buteno), resina de estireno-acrilonitrilo, resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno, polipropileno, resina de etileno-acetato de vinilo, resina de cloruro de polivinilo, poli(4-metil-1-penteno) y similares. Las múltiples capas se pueden formar utilizando técnicas generalmente conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, co-extrusión.

Un ejemplo particularmente preferido de una película de múltiples capas incluye una capa que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8 que comprende un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de no más de 4 y otra capa que comprende un segundo polietileno que tiene una distribución de pesos moleculares superior a 4, más preferiblemente superior a 6, e incluso más preferiblemente superior a 10, tal como los polietilenos producidos utilizando catalizadores de cromo Phillips o catalizadores del tipo Ziegler-Natta.

Para algunas aplicaciones también es deseable que el polietileno con la distribución de pesos moleculares más amplia tenga una densidad superior a la del polietileno que tiene la distribución de pesos moleculares más reducida, por ejemplo una densidad de al menos aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>. En una realización preferida de este tipo existen al menos tres capas y las capas externas tienen una turbidez menor que 17,8 por ciento y comprenden un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de no más de 4, y la capa interna comprende un polietileno que tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>.

En otra realización preferida existen al menos tres capas y las capas externas tienen una turbidez menor que 17,8 por ciento y consiste esencialmente de un polietileno que tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,925 a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de no más de 4, y la capa interna comprende un polietileno que tiene una distribución de pesos moleculares de al menos 10 y una densidad menor que 0,93 g/cm<sup>3</sup>,

## ES 2 369 694 T3

por sobre todo, preferiblemente, una densidad en el intervalo de 0,91 a 0,929 g/cm<sup>3</sup> con un HLMI en el intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 dg/min.

Las películas de múltiples capas más preferidas son aquéllas en las que la propia película de múltiples capas tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8, incluso más preferiblemente un porcentaje de turbidez menor que 10. En la película de tres capas actualmente preferida las capas externas tienen un espesor en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento del espesor total de la película de tres capas. Una capa interna particularmente preferida es una que tiene un espesor igual a aproximadamente 50 a aproximadamente 90 por ciento del espesor total de la película de tres capas, siendo el polímero de esa capa interna un copolímero lineal de baja densidad de etileno y 1-hexeno producido utilizando un catalizador de cromo Phillips en un proceso de polimerización de formación de partículas, en particular un copolímero que tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,929 g/cm<sup>3</sup>, un HLMI en el intervalo de aproximadamente 12 a 24 dg/min, y una distribución de pesos moleculares superior a 10.

Está también dentro del alcance de las presentes películas de múltiples capas de la invención tener una capa de polietileno que tiene una distribución de pesos moleculares más amplia y una densidad más baja que el polietileno de la capa que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8, por ejemplo una capa podría tener un porcentaje de turbidez menor que 17,8 y estar compuesta por un polietileno que tiene una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de al menos 4 y una segunda capa podría estar compuesta por un polietileno que tiene una densidad menor que 0,925 g/cm<sup>3</sup>, tal como por ejemplo un polietileno de baja densidad producido por un proceso de alta presión.

Está también dentro del alcance de la presente invención tener una película de múltiples capas en la que una capa tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8 donde el polímero consiste esencialmente de un polietileno que tiene una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de al menos 4 y otra capa compuesta por un polietileno de baja densidad que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y buena claridad. En ese caso la capa de polietileno de la invención proporciona una rigidez que puede no ser provista por el polietileno de densidad más baja sin quitarle mérito a la claridad del polietileno de densidad más baja tanto como lo haría un polímero de densidad similar producido por un catalizador de cromo Phillips o un catalizador de coordinación que contiene titanio del tipo Ziegler-Natta.

Una capa que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8 producida con un polietileno que tiene una densidad menor que 0,935 g/cm<sup>3</sup> típicamente tiene un punto de fusión mucho más bajo que los polímeros de la misma densidad y peso molecular producidos por catalizadores de coordinación de metales de transición convencionales o catalizadores de cromo Phillips. Si se desea una capa de temperatura de fusión más baja, puede ser ventajoso para ello utilizar los polietilenos que tienen una densidad en el intervalo de 0,925 a 0,935 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de al menos 4 para formar la capa que tiene la turbidez menor que 17,8.

En una realización particularmente preferida todas las capas de polietileno son polietilenos producidos utilizando catalizadores de metaloceno que tienen distribuciones de pesos moleculares inferiores a 4.

Un mejor entendimiento de la presente invención y sus objetivos y ventajas se proveerá mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo I

Se preparó un gran lote de catalizador basado en metaloceno particulado sólido. La preparación implica hacer reaccionar el metaloceno dicloruro de (but-3-enil) (ciclopentadienil) (fluorenil) (metil) metano zirconio, que también se conoce como dicloruro de (5-ciclopentadienil) (5-fluorenil) hex-1-eno zirconio con una solución 10 por ciento en peso de metilaluminoxano en tolueno para dar un sistema catalizador de polimerización de olefina soluble. Se añadió sílice Davison 948, secada térmicamente y tratada con trimetilaluminio, al sistema catalizador líquido. Para heterogeneizar este sistema, el grupo terminal insaturado del metaloceno se copolimerizó con etileno añadiendo etileno para mantener una presión en el recipiente de reacción en 21 a 28 kPa (3 a 4 psig) y agitando mientras la temperatura se mantenía en aproximadamente 20°C. Después de aproximadamente dos horas, la adición de etileno se detuvo y la suspensión espesa se filtró. El sólido se lavó con tolueno y con posterioridad con hexano y se secó durante toda la noche utilizando una bomba de membrana hasta que no apareció más disolvente en el condensador. El polvo de color rosa resultante se secó otras 5 horas con alto vacío. El sólido se tamizó a través de un tamiz de malla 60 y se combinó con Cabosil HS-5, una sílice pirógena que había sido secada térmicamente y tratada con trimetilaluminio.

El sistema catalizador basado en metaloceno sólido resultante se empleó con posterioridad en un reactor de bucle continuo a escala de planta piloto en condiciones de polimerización del tipo suspensión espesa. Las alimentaciones al reactor se pasaron a través de lechos secadores de alúmina antes de ser enviadas al reactor. El reactor fue un reactor de circulación de tubo de acero inoxidable. La circulación se obtuvo mediante una hélice dentro del reactor. Las concentraciones de reactivos se monitorearon por análisis de gases flash utilizando dos cromatógrafos gaseosos en línea.

Las polymerizaciones se realizaron en isobutano como diluyente líquido utilizando cantidades variables de etileno y comonomero de 1-hexeno para obtener una cantidad de lotes de fluff de polietileno. Los copolímeros de etileno y 1-hexeno con densidades que varían desde 0,9179 a 0,9402 g/cm<sup>3</sup> se produjeron utilizando el sistema catalizador basado en metaloceno sólido. Los copolímeros de polietileno de varias densidades se formularon con un paquete de estabilización típico que comprendió 0,06 por ciento en peso de Irganox 1010, 0,12 por ciento en peso de PEP-Q, y 0,05 por ciento en peso de estearato de zinc sobre la base del peso del polímero.

Los polímeros resultantes con posterioridad se evaluaron para determinar diversas propiedades físicas y se emplearon en la producción de películas utilizando una línea de película soplada Sano de 0,10 m (4 pulgadas) que tenía una prensa extrusora de husillo simple de 0,038 m (1,5 pulgadas). La matriz de la película es un mandril de la boquilla con cuatro puertos de entrada y con un diámetro de 0,10 m (4 pulgadas). La matriz tenía un anillo de aire de labio dual montado sobre ella que se utilizó para enfriar y estabilizar la burbuja extruida. Se emplearon parámetros de soplado de película que son típicos de las condiciones de procesamiento del tipo de polietileno de baja densidad lineal, incluyendo una ranura de la boquilla de  $1,5 \times 10^{-3}$  m (0,06 pulgada), temperaturas fijas del tambor de la extrusora y de la matriz de la película de 190°C, relación de soplado 2,5:1, sin conducto, es decir “extrusión en cavidad” en un espesor de película de  $2,5 \times 10^{-3}$  m (1 milipulgada). La rotación del tornillo se ajustó para mantener la velocidad de extrusión en el intervalo de 25,0 a 27 kg/hora (55 a 60 libras por hora), de modo que las propiedades de la película obtenida de este modo estarían directamente en escala (es decir, serían las mismas o al menos muy similares) con las obtenidas de equipos en escala comercial, más grandes.

Para algunos de los copolímeros de polietileno se realizaron también corridas donde el copolímero había sido formulado con 0,07 por ciento en peso de fluoropolímero FX-9613. También se produjeron como películas controles que utilizan el copolímero Dow 2045A disponible en el comercio, que se cree es un copolímero de polietileno de baja densidad producido utilizando un sistema catalizador basado en titanio no metaloceno. Asimismo, se produjeron películas utilizando un copolímero producido mediante una resina de cromo Phillips. Diversas características del polímero y la polimerización se caracterizaron. Ejemplos de características determinadas en varios casos incluyen turbidez (ASTM D-1003 que utiliza un Sistema XL-211 Hazeguard de Garder/Neotec Instruments Division); densidad en gramos/ml (ASTM D1505-68); Índice de Fusión en Carga Alta (HLMI) en gramos de polímero/10 minutos 190°C (ASTM D1238-86, Condición 190/21.6); Índice de Fusión (MI) en gramos de polímero/10 minutos 190°C (ASTM D1238-86, Condición 190/2.16); Respuesta al Esfuerzo Cortante (SR) que se determinó dividiendo HLMI por MI; Pesos moleculares por cromatografía de exclusión por tamaños, es decir peso molecular promedio ponderado, denominado en la presente memoria  $M_w$  y peso molecular promedio numérico, denominado en la presente memoria  $M_n$ ; e Índice de Heterogeneidad (HI) o distribución de pesos moleculares (MWD) que se determinó dividiendo  $M_w$  por  $M_n$ . La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) se realizó utilizando una columna lineal capaz de resolver el amplio intervalo de pesos moleculares que se observa en general en poliolefinas tales como polietileno.

La propiedad denominada en la presente memoria energía de activación de flujo, algunas veces denominada también energía de activación, es decir,  $E_a$ , refleja la sensibilidad de la viscosidad de una masa fundida de polímero a la temperatura. En general esto se visualiza como una función de la competencia entre carácter lineal vs. reticular del polímero. El peso molecular y la distribución de pesos moleculares también se visualizan en general como factores que afectan la energía de activación del flujo. La  $E_a$  en término de kJ/mol se puede determinar fácilmente a partir de datos obtenidos de un reómetro dinámico tal como el reómetro dinámico Rheometrics Inc. (RMS 800). Una prescripción estándar para resumir la dependencia de la viscosidad con la temperatura de las masas fundidas de polímero ha estado disponible por largo tiempo en el esquema conocido como superposición Williams-Landel-Ferry (WLF), que se describe en el clásico texto titulado “Viscoelastic Properties of Polymers”, 3ª Edición (John Wiley & Sons, New York, 1980), de John D. Ferry. Los datos necesarios para establecer la dependencia de la temperatura de la viscosidad dinámica vs. la frecuencia, o la viscosidad vs. el esfuerzo cortante, no son difíciles de obtener a varias temperaturas en un intervalo entre la fusión y el inicio de la degradación química. A fin de asegurarse de que los valores de  $E_a$  sean los más precisos, es conveniente optimizar los datos para producir curvas maestras isotérmicas óptimamente suaves de acuerdo con la superposición tiempo-temperatura de WLF pero utilizando un criterio de ajuste de cuadrados mínimos estricto basado en los parámetros del modelo Carreau-Yasuda que han demostrado previamente que dan ajustes muy precisos a los datos simples de temperatura del polietileno. Esto puede realizarse en varias formas. La técnica actualmente preferida implica someter las curvas de frecuencia de viscosidad dinámica obtenidas de un viscosímetro dinámico Rheometrics, Inc. a un programa de computación privado titulado “Rheology Analysis Program CY” cubierto por los derechos de autor no publicados de Phillips Petroleum Company que se presentó para su inscripción el 31 de enero de 1995. Este programa de computación privado está disponible para ser usado en el marco de un programa de licencias.

Discusiones sobre el modelo Carreau-Yasuda se pueden hallar en *Dynamics of Polymeric Liquids*, segunda ed. (John Wiley & Sons, New York, 1987) por R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, y Ole Hassager; así como en C. A. Hieber & H. H. Chiang, “Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts”, *Rheol. Acta* 28 321-332 (1989) y C.A. Hieber y H. H. Chiang, “Shear-rate-dependence modeling of polymer melt viscosity”, *Polym. Eng. Sci.* 32, 931-938 (1992).

Los copolímeros producidos utilizando el sistema catalizador basado en metaloceno tienen algunas diferencias con respecto al polímero Dow 2045A y el polímero producido utilizando un catalizador de cromo Phillips. Específicamente, los polímeros producidos utilizando el sistema catalizador basado en metaloceno tuvieron distribuciones de pesos moleculares en el intervalo de 2,17 a 2,31 y puntos de fusión inusualmente bajos para su densidad. El polímero Dow

## ES 2 369 694 T3

tuvo una distribución de pesos moleculares más amplia. El polímero producido utilizando un catalizador de cromo Phillips tuvo una distribución de pesos moleculares que era aún más amplia que la del polímero Dow. Además, la SR o el HLMI/MI para los polímeros producidos utilizando el catalizador basado en metaloceno estuvieron en el intervalo de 17 a 18 mientras que la resina Dow tuvo 30. De los datos reológicos y los parámetros Carreau-Yasuda a 190°C, se compararon las energías de activación de flujo de los polímeros. Los polímeros producidos a partir del sistema basado en metaloceno tuvieron energías de activación de flujo de 20,48 a 23,71 kJ/mol. El polímero Dow 2045A, en contraste, tuvo una energía de activación de flujo,  $E_a$ , de 25,47 kJ/mol. Los polímeros basados en metaloceno se evaluaron también para determinar la concentración de grupos vinilo terminales. El porcentaje de cadenas con vinilo terminal estuvo en el intervalo de 30 a aproximadamente 42,9 por ciento, un valor que es de algún modo menor que el observado normalmente para los copolímeros producidos utilizando catalizadores del tipo cromo. El análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN también indicó que los polímeros basados en metaloceno mostraron evidencia de vestigios de ramificaciones de cadena corta de etilo y de butilo que pueden provenir de oligómeros de uno-olefinas generados *in situ*. Como se determinó por espectroscopía FTIR, la ramificación total de las resinas producidas con metaloceno varió de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2,1 por ciento en moles. El número de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono para las resinas basadas en metaloceno determinado por FTIR estuvo en el intervalo de 0,087 a 0,145.

Se muestra en la siguiente tabla una síntesis de las propiedades del polietileno y de las propiedades de películas seleccionadas.

| Propiedades del polietileno |                               |      |      | Propiedades de la película |                 |                  |             |           |
|-----------------------------|-------------------------------|------|------|----------------------------|-----------------|------------------|-------------|-----------|
| Película                    | Densidad<br>g/cm <sup>3</sup> | MI   | MWD  | Punzón,<br>g               | Ruptura<br>MD g | Ruptura<br>TD, g | Turbidez, % | Brillo, % |
| 1A                          | 0,9179                        | 1,06 | 2,17 | 388                        | 200             | 398              | 4,06        | 119,7     |
| 1B                          | 0,9179                        | 1,06 | 2,17 | 708                        | 299             | 429              | 3,73        | 134,3     |
| 2A                          | 0,9216                        | 1,36 | 2,24 | 169                        | 237             | 411              | 5,9         | 111,5     |
| 3A                          | 0,9222                        | 1,89 | 2,21 | 256                        | 253             | 429              | —           | —         |
| 3B                          | 0,9222                        | 1,89 | 2,21 | 145                        | 174             | 453              | 5,66        | 118,2     |
| 4A                          | 0,9256                        | 0,98 | 2,31 | 153                        | 170             | 422              | —           | —         |
| 4B                          | 0,9256                        | 0,98 | 2,31 | 152                        | 222             | 355              | —           | —         |
| 5A                          | 0,9402                        | 0,87 | 2,31 | 30                         | 19              | 147              | —           | —         |
| 5B                          | 0,9402                        | 0,87 | 2,31 | <30                        | 24              | 168              | 5,74        | 121,4     |
| Dow<br>2045                 | 0,9200                        | 1,00 | 4,17 | 216                        | 461             | 755              | 17,8        | —         |
| Resina<br>de<br>cromo       | 0,9230                        | —    | 24,0 | —                          | —               | —                | 27,08       | 30        |

En la tabla anterior si hay una A después del número de película, se refiere a una película preparada sin ningún fluoroelastómero, mientras que si hay una B después del número, se refiere a una película producida utilizando un polímero que contiene 0,07 por ciento en peso de fluoroelastómero. No se utilizó fluoroelastómero en las corridas de control, donde las películas se produjeron a partir de la resina Dow y la resina de cromo Phillips.

La tabla muestra que en algunos casos la adición de fluoropolímero mejoró la resistencia al impacto de un punzón. Es importante observar que la resina basada en metaloceno fue mucho más clara y más suave que la película de la resina con densidad inferior que se produjo con un catalizador de cromo Phillips. Mientras que la resina de metaloceno con una densidad de 0,9402 g/cm<sup>3</sup> tuvo valores de algún modo más bajos para el impacto del punzón y la resistencia a la ruptura, aún persiste el hecho de que el copolímero producido utilizando el metaloceno es capaz de producir películas muy transparentes a densidades mucho más altas que las normalmente empleadas en la producción de películas. Además, las películas producidas a partir de resinas de densidad superior tienen la propiedad adicional de una mayor rigidez que las películas producidas a partir de polímeros de densidad inferior, una ventaja definitiva en algunas aplicaciones.

También se observó que las películas producidas a partir de las resinas basadas en metaloceno de densidad inferior, es decir aquéllas que tienen una densidad menor que 0,925 g/cm<sup>3</sup>, exhibieron una fricción significativa en los listones de madera para colgar. Además, la pegajosidad y el bloqueo disminuyeron a medida que la densidad de la resina

## ES 2 369 694 T3

aumentaba. En consecuencia, para un mejor equilibrio del procesamiento y las propiedades de claridad, las resinas producidas con metaloceno que tienen una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  fueron las preferidas. Se realizaron corridas adicionales que mostraron que era posible producir películas de  $1,25 \times 10^{-5} \text{ m}$  (0,5 milipulgada) utilizando los copolímeros de polietileno especiales que tienen una densidad de al menos aproximadamente  $0,925 \text{ g/cm}^3$  y una distribución estrecha de pesos moleculares.

### Ejemplo II

Una película soplada coextruida que tiene tres capas se produjo utilizando un metaloceno de densidad media preparado utilizando el mismo tipo de sistema catalizador que se describe en el Ejemplo I y un polietileno lineal de baja densidad producido utilizando un proceso con catalizador de cromo Phillips. Ambos etilenos eran copolímeros de etileno y 1-hexeno. El polímero producido con metaloceno de densidad media tuvo una densidad de  $0,9309 \text{ g/cm}^3$  y un índice de fusión de  $0,87 \text{ dg/min}$ . El polietileno lineal de baja densidad producido por el proceso con catalizador de cromo Phillips tuvo una densidad en el intervalo de  $0,919$  a  $0,923$  y un HLMI en el intervalo de  $15$  a  $21 \text{ dg/min}$ . Si se produce una película de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$  (1 milipulgada) utilizando el polietileno lineal de baja densidad de cromo, es posible obtener buenas propiedades físicas; sin embargo, las propiedades ópticas son menores de lo que se desearía para las aplicaciones de películas transparentes, es decir el porcentaje de turbidez es mayor que  $17,8$  en semejante película. Una película de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$  (1 milipulgada) producida utilizando el sistema catalizador de metaloceno tuvo una resistencia a la ruptura más baja que el polietileno lineal de baja densidad producido utilizando el catalizador de cromo. La película coextruida de  $3,8 \times 10^{-5} \text{ m}$  (1,5 milipulgadas) se extruyó utilizando una matriz de coextrusión Sano. Los parámetros de procesamiento incluyeron relación de soplado  $3,0:1$ , brecha de la matriz de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}$  (0,060 pulgada) a un caudal de  $91 \text{ Kg/hora}$  (200 libras/hora). La configuración de la burbuja fue "cavidad". El proceso se llevó a cabo para producir un producto en el que el 60 por ciento del espesor fue polietileno lineal de baja densidad y las dos capas externas eran cada una el 20 por ciento del espesor, siendo las dos capas externas polietileno de metaloceno. El polietileno de metaloceno se formuló con 1 por ciento en peso de Ampacet 10919, que se cree es polietileno lineal de baja densidad buteno-etileno que contiene 3 por ciento en peso del fluoroelastómero auxiliar de procesamiento. Se expone en la siguiente tabla una comparación de varias propiedades de películas de aproximadamente  $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}$  (1 milipulgada) de cada una de las dos resinas y de la película coextruida de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ m}$  (1,58 milipulgadas).

| Comparación de películas        |                             |                             |                             |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Propiedad ensayada              | Coextruida                  | Polímero de cromo           | Polímero de metaloceno      |
| Calibre m (mil)                 | $4,0 \times 10^{-5}$ (1,58) | $2,6 \times 10^{-5}$ (1,01) | $2,7 \times 10^{-5}$ (1,08) |
| E. Ruptura MD Kg (g)            | 0,101 (101)                 | 0,103 (103)                 | 0,058 (58)                  |
| E. Ruptura TD Kg (g)            | 0,685 (685)                 | 0,323 (323)                 | 0,272 (272)                 |
| T.E.D.D. m-Kg (ft-lbs)          | 0,017 (1,23)                | 0,020 (1,45)                | 0,012 (0,886)               |
| Punzón Kg (g)                   | 0,96 (96)                   | 0,216 (216)                 | 0,110 (110)                 |
| Ten. @ Rendimiento Md MPa (psi) | 12,5 (1800)                 | —                           | 14,93 (2150)                |
| Ten. @ Rendimiento Md MPa (psi) | 12,86 (1850)                | —                           | 15,96 (2300)                |
| Ten. @ Ruptura MD MPa (psi)     | 30,78 (4450)                | —                           | 25,96 (3750)                |
| Ten. @ Ruptura TD MPa (psi)     | 30,09 (4350)                | —                           | 28,72 (4150)                |
| Elongación MD %                 | 517                         | —                           | 506                         |
| Elongación TD %                 | 723                         | —                           | 630                         |
| Turbidez                        | 7,4                         | >17,8                       | 4,4                         |
| Brillo                          | 115,6                       | —                           | 129                         |

Los datos muestran que la película coextruida ha mejorado las propiedades ópticas en comparación con el polietileno lineal de baja densidad a base de cromo y mejoró las propiedades en tenacidad en comparación con las películas producidas sólo a partir del polímero de metaloceno. De particular interés es el hecho de que la turbidez de la película extruida es significativamente menor que la del polímero de la capa interna.

#### Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

#### Documentos de patente citados en la descripción

- US 51549895 A
- US 5354721 A
- US 5411925 A
- US 5414180 A

#### Literatura no relacionada con patentes citada en la descripción

- **Randal**. *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, vol. C29 (243), 285-297 [0022]
- John D. **Ferry**. *Viscoelastic Properties of Polymers*. *John Wiley & Sons*, 1980 [0045]
- Rheology Analysis Program CY. *Phillips Petroleum Company*, 31 January 1995 [0045]
- R. **Byron Bird**; Robert C. **Armstrong**; Ole **Hassager**. *Dynamics of Polymeric Liquids*. *John Wiley & Sons*, 1987 [0046]
- C. A. **Hieber**; H. H. **Chiang**. Some correlations involving the shear viscosity of polystyrene melts. *Rheol. Acta*, 1989, vol. 28, 321-332 [0046]
- C. A. **Hieber**; H. H. **Chiang**. Shear-rate-dependence modeling of polymer melt viscosity. *Polym. Eng. Sci.*, 1992, vol. 32, 031-938 [0046]

## REIVINDICACIONES

1. Una película autoportante que tiene una o más capas, en la que al menos una capa es una capa de baja turbidez que tiene un porcentaje de turbidez menor que 17,8% en la que el polímero de dicha capa consiste esencialmente de polietileno que tiene una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup>, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de no más de 4, y opcionalmente contiene un fluoroelastómero, caracterizándose además dicho polietileno por estar sustancialmente libre de ramificaciones que tienen seis o más átomos de carbono.
2. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película consiste en una única capa.
3. La película de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicha película tiene una turbidez menor que 10%.
4. La película de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el polietileno utilizado para producir dicha película tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,93 g/cm<sup>3</sup>.
5. La película de acuerdo con la reivindicación 4, que es una película soplada.
6. La película de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene un espesor en el intervalo de aproximadamente 6,35 a aproximadamente 127  $\mu$ m (aproximadamente 0,25 a aproximadamente 5 mils).
7. La película de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polietileno es un copolímero de etileno y 1-hexeno que contiene ramificaciones de etilo.
8. La película de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el polietileno tiene una densidad de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>.
9. La película de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el polietileno tiene una distribución de pesos moleculares de no más de 3 y la película tiene una turbidez de no más de 6%.
10. La película de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el polietileno tiene un índice de fusión de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 dg/min.
11. La película de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el polietileno tiene un valor de respuesta al esfuerzo cortante en el intervalo de aproximadamente 16 a aproximadamente 20.
12. La película de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el polietileno tiene menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono.
13. La película de acuerdo con la reivindicación 12, en la que al menos aproximadamente 20 por ciento de las cadenas poliméricas del polietileno contiene grupos vinilo terminales.
14. La película de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el polietileno se prepara polimerizando etileno y hexano en presencia de un diluyente líquido de tipo alcano en condiciones de polimerización en suspensión espesa utilizando un catalizador que consiste esencialmente del catalizador sólido preparado (a) combinando dicloruro de 5-(9-fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-hexeno-1 zirconio y metilaluminoxano en un líquido, (b) prepolimerizando etileno en el líquido resultante, y (c) separando el sistema catalizador prepolimerizado sólido resultante del líquido.
15. La película de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polietileno se produce por homopolimerización de etileno en presencia de un diluyente líquido de tipo alcano en condiciones de polimerización en suspensión espesa utilizando un catalizador que consiste esencialmente del catalizador sólido preparado (a) combinando dicloruro de 5-(9-fluorenil)-5-(ciclopentadienil)-hexeno-1 zirconio y metilaluminoxano en un líquido, (b) prepolimerizando etileno en el líquido resultante, y (c) separando el sistema catalizador prepolimerizado sólido resultante del líquido.
16. La película de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene tres capas, en la que el polímero de cada capa externa consiste esencialmente de un polietileno que puede ser polietileno igual o diferente al definido en la reivindicación 1.
17. La película de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el polietileno de la capa interna tiene una densidad menor que la de las dos capas externas.
18. La película de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el polietileno de la capa interna tiene una distribución de pesos moleculares de al menos 10.
19. La película de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el polietileno de las dos capas externas se selecciona de polietileno que tiene una densidad de aproximadamente 0,93 a aproximadamente 0,945 g/cm<sup>3</sup>.

## ES 2 369 694 T3

20. La película de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el polietileno de la capa interna tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,929 g/cm<sup>3</sup> y un HLMI en el intervalo de aproximadamente 12 a 24 dg/min.

5 21. La película de acuerdo con la reivindicación 20, en la que el polietileno de las dos capas externas se selecciona de un polietileno igual o diferente seleccionado de polietilenos que tienen un índice de fusión en el intervalo de 0,2 a 5 dg/min.

10 22. La película de acuerdo con la reivindicación 21, que es una película soplada coextruida que tiene una turbidez menor que 10% y un espesor en el intervalo de 6,35 a 127  $\mu$ m (0,25 a 5 mil).

15 23. La película de acuerdo con la reivindicación 22, en la que al menos una de las capas externas contiene polietileno que tiene un índice de fusión menor que aproximadamente 2 dg/min y dicho polietileno contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento en peso de fluoroelastómero.

24. La película de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene al menos una segunda capa en la que el polímero consiste esencialmente de un polietileno que tiene una densidad de al menos 0,945 g/cm<sup>3</sup> una distribución de pesos moleculares superior a 6.

20 25. La película de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene al menos una primera y segunda capa, en la que el polímero consiste esencialmente de un polietileno que tiene una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares menor que 4 y la primera capa tiene una turbidez menor que 17,8%, en la que el polímero de la primera capa consiste esencialmente de un polietileno seleccionado de homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y otras una o más olefinas seleccionadas del grupo integrado por alfa-olefinas que tienen 3 a 10 átomos de carbono, teniendo dicho polietileno una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup> y una distribución de pesos moleculares de no más de 4 y un índice de fusión en el intervalo de 0,2 a aproximadamente 10 dg/min, que contiene opcionalmente un fluoroelastómero.

30 26. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero empleado en la producción de la capa de baja turbidez tiene un índice de fusión de al menos aproximadamente 2 dg/min y no contiene ningún fluoroelastómero.

35 27. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polietileno utilizado en la formación de al menos una de la al menos una capa de baja turbidez tiene un índice de fusión menor que 2 dg/min y contiene una cantidad de fluoroelastómero mejoradora de procesamiento.

28. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polietileno utilizado en la formación de al menos una de dicha al menos una capa de baja turbidez tiene un índice de fusión menor que 2 dg/min y contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 por ciento de fluoroelastómero basado en el peso del polietileno en dicha capa.

40 29. La película de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la película es una película soplada coextruida, tiene una turbidez menor que 17,8% y consiste de tres capas, en la que el polímero de cada una de las capas externas es un polietileno igual o diferente seleccionado de polietilenos que tienen una densidad de al menos 0,925 g/cm<sup>3</sup>, menos de 0,1 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de carbono, y una distribución de pesos moleculares menor que 4 y en la que el polímero de la capa interna consiste esencialmente de un copolímero de etileno y 1-hexeno con una densidad en el intervalo de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,929 g/cm<sup>3</sup>, un HLMI en el intervalo de aproximadamente 12 a 24 dg/min y una distribución de pesos moleculares superior a 10 que se produce utilizando un catalizador que contiene óxido de cromo en un proceso de polimerización de formación de partículas.

50 30. La película de acuerdo con la reivindicación 29, que tiene una turbidez de no más de 10%, en la que el polímero de las capas externas se selecciona de copolímeros de etileno y 1-hexeno, que tiene una densidad de al menos aproximadamente 0,93 g/cm<sup>3</sup>, en la que el espesor de cada capa externa está en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% del espesor total de dicha película, y en la que si el polímero de cada una de las capas externas se transformara en una película de 25,4  $\mu$ m (un mil), cada una de las películas tendría una turbidez menor que una película de 25,4  $\mu$ m (un mil) producida a partir del polímero de la capa interna en las mismas condiciones.