

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 905**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2007 E 07812408 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 2038333**

54 Título: **Película de polietileno que tiene mejores propiedades mecánicas y de barrera y método para preparar la misma**

30 Prioridad:

28.06.2006 US 427019

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

04.06.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**SUKHADIA, ASHISH M.;
MARTIN, JOEL L.;
YANG, QING;
JAYARATNE, KUMUDINI C. y
LANIER, JERRY T.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 405 905 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

Película de polietileno que tiene mejores propiedades mecánicas y de barrera y método para preparar la misma

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente divulgación se refiere a composiciones poliméricas y a películas fabricadas a partir de las mismas, más específicamente a composiciones de polietileno para la fabricación de películas de alta densidad, de alto peso molecular.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para fabricar una amplia variedad de productos apreciados debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. Uno de los productos más apreciados son las películas de plástico. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros de mayor volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece alto rendimiento con respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como vidrio, metal o papel. Las películas de plástico tales como las películas de PE se usan en su mayor parte en aplicaciones de envasado, pero también encuentran utilidad en los campos agrícola, médico y de ingeniería.

15 Las películas de PE se fabrican en una diversidad de calidades que normalmente se diferencian por la densidad del polímero de tal manera que las películas de PE se pueden denominar por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), en las que cada intervalo de densidad presenta una combinación única de propiedades que la hacen adecuada para una aplicación en particular. Por ejemplo, una película de HDPE se puede usar en aplicaciones de envasado que necesitan propiedades de impacto superiores. El HDPE es un tipo de PE compuesto principalmente por largas cadenas de hidrocarburo lineal y el polímero resultante tiene un empaquetamiento muy compacto y es cristalino. El HDPE, con respecto a otras películas de PE, destaca por su dureza, rigidez, mayor resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, estabilidad y resistencia química.

20 A pesar de los muchos atributos positivos del HDPE, el producto de la película es permeable a los gases tales como oxígeno o dióxido de carbono. De este modo, sería deseable desarrollar un producto de película de HDPE que presente una combinación de buenas propiedades metálicas tales como un alto impacto o resistencia a la tracción y buenas propiedades de barrera tales como una baja tasa de transmisión de vapor de oxígeno.

COMPENDIO DE LA INVENCION

30 De acuerdo con la presente invención se proporciona una película de polietileno tal como se establece en la reivindicación 1. Las realizaciones adicionales de la presente invención se establecen en las reivindicaciones 2 a 15.

El documento de patente de los Estados Unidos de América US 2003/0148119 describe una película de poliolefina resistente al aceite que usa polipropileno de alto contenido isotáctico.

La patente de los Estados Unidos de América Nº 6.340.532 desvela películas retráctiles fabricadas a partir de resina pseudohomogénea de polietileno lineal de baja densidad.

35 El documento de patente EP-A-0686497 describe películas que tienen propiedades sellantes y envases que contienen a las mismas.

El documento de patente WO 99/16799 desvela copolímeros de estrecha distribución del peso molecular que contienen ramificaciones de cadena larga y el proceso para formar las mismas.

40 El documento de patente EP-A-0562493 describe una película para envasado de alimentos termoencogible biaxialmente que comprende una mezcla de tres componentes.

El documento de patente EP-A-0374783 desvela una película terpolimérica de polietileno termoencogible de muy baja densidad.

El documento de patente GB-A-2025839 describe películas laminadas orientadas y tubos de envase fabricados a partir de las mismas.

45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una representación de la distribución del peso molecular de las cinco resinas experimentales del Ejemplo 1.

La Figura 2 es una representación de la distribución del peso molecular de todas las resinas del Ejemplo 1.

La Figura 3 es una representación de la viscosidad como una función de la frecuencia de las resinas del Ejemplo 1.

50 La Figura 4 es una representación del ángulo de fase como una función del módulo complejo de las resinas del

Ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente memoria se desvelan composiciones de polietileno multimodal (PE), películas de PE y métodos para fabricarlos. Dichos métodos comprenden la preparación de una composición de PE multimodal y la formación de la composición en una película. La composición de PE puede comprender una resina con base de PE y opcionalmente aditivos o modificadores. La composición de PE comprende una resina de PE multimodal y la película preparada a partir de la misma presenta mejores propiedades mecánicas y de barrera tal como se define en la reivindicación 1.

La resina con base de PE es una resina multimodal. En la presente memoria, la "modalidad" de una resina polimérica se refiere a la forma de su curva de distribución del peso molecular, es decir, el aspecto de un gráfico de la fracción, frecuencia o número del peso del polímero como una función de su peso molecular. La fracción del peso del polímero se refiere a la fracción del peso de las moléculas de un tamaño dado. Una resina polimérica puede tener dos o más componentes que se pueden distinguir el uno del otro, por ejemplo en base a su composición individual y/o su distribución del peso molecular. Se puede preparar una curva de distribución del peso molecular para cada componente individual de la resina polimérica.

Las curvas de distribución del peso molecular de los componentes individuales se pueden superponer sobre un gráfico común para formar la curva de distribución del peso de la resina polimérica como un todo. Sobre esta supersuperposición, la curva resultante para la resina polimérica como un todo puede ser multimodal o mostrar n picos distintos que corresponden a los n componentes poliméricos de diferentes distribuciones de peso molecular. Por ejemplo, un polímero que tiene una curva de distribución del peso molecular que muestra un solo pico se puede denominar polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución del peso molecular que muestran más de un pico se pueden denominar de forma colectiva polímeros o resinas multimodales. Además, los distintos picos pueden corresponder a los componentes que presentan distintas características. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal puede presentar dos picos distintos que corresponden a dos componentes individuales de diferentes pesos moleculares. Dicha resina de polímero bimodal puede tener un primer componente que por lo general se puede caracterizar como un componente del polímero con alto peso molecular y un segundo componente que por lo general se puede caracterizar como un componente del polímero de bajo peso molecular. Como alternativa, la superposición de las curvas de distribución del peso molecular de los componentes individuales puede mostrar un pico único que se amplía en comparación con las curvas para los componentes individuales que corresponden a las fracciones de polímero que tienen distribuciones de peso molecular diferentes pero que se solapan. En una realización, la composición de PE multimodal comprende una resina con base de PE bimodal. El resto del análisis se centrará en las composiciones de PE bimodal con el entendimiento de que se pueden usar otras composiciones poliméricas, por ejemplo las que tienen diferente modalidad, en diversos aspectos y realizaciones como sería evidente para alguien experto en la materia.

La composición de PE y/o los componentes individuales de la composición de PE pueden comprender un homopolímero, un copolímero o mezclas de los mismos. En una realización, los componentes de la composición de PE pueden ser un copolímero compuesto de un polímero de etileno con uno o más comonómeros tales como olefinas alfa. En una realización, la composición de PE comprende un etileno de mayor peso molecular/componente copolímero (HMW) de 1-olefina y un etileno de menor peso molecular/componente copolímero (LMW) de 1-olefina. El comonómero del componente HMW de la composición de PE puede ser el mismo o diferente al comonómero del componente LMW. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen sin limitación hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y las mezclas de los mismos. En una realización, el comonómero del componente LMW y del componente HMW de la composición de PE es 1-hexeno.

Las composiciones de PE de la presente divulgación y/o la resina con base de PE pueden incluir otros aditivos conocidos por los expertos en la materia. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de adhesión, adyuvantes para el procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. En una realización, la composición de PE comprende negro de humo. Dichos aditivos se pueden usar de forma individual o en combinación y se pueden incluir en la composición de polímero antes, durante o después de la preparación de la composición de PE como se describe en la presente memoria. En una realización, las composiciones desveladas en la presente memoria comprenden menos de aproximadamente 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos. Dichos aditivos se pueden añadir mediante técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o de composición tal como durante la formación de microgránulos o el procesamiento posterior en un artículo de uso final.

Las composiciones de PE multimodal que se desvelan en la presente memoria tienen una diversidad de propiedades y de parámetros como se describe en la reivindicación 1. Los métodos para la determinación de estas propiedades y parámetros son conocidos por un experto habitual en la materia.

La distribución del peso molecular (MWD) de la composición de PE se puede caracterizar por la relación del peso molecular medio en peso a peso molecular promedio en número, que también se denomina índice de polidispersión

(PDI) o, de forma más sencilla, polidispersión. El peso molecular promedio en número (M_n) es el promedio habitual de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculado al medir el peso molecular de las n moléculas de polímero, sumando los pesos, y dividiendo por n . El peso molecular medio en peso (M_w) de una composición polimérica se calcula de acuerdo con la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1)$$

5 en la que n_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol). Diversos momentos de la MWD incluyen M_n , M_w , M_z y M_v .

10 En una realización, la composición de PE de la presente divulgación tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol, como alternativa de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol, como alternativa de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol. En una realización, el componente HMW puede tener un PDI menor o igual que aproximadamente 5,5, como alternativa menor o igual que aproximadamente 5,0, como alternativa menor o igual que aproximadamente 4,5, o como alternativa menor o igual que aproximadamente 4,0. En una realización, el componente LMW puede tener un PDI menor o igual que aproximadamente 10, como alternativa menor o igual que aproximadamente 8, como alternativa menor o igual que aproximadamente 7, o como alternativa menor o igual que aproximadamente 6. La composición resultante de PE (es decir, que incluye los componentes tanto LMW como HMW) puede tener una MWD amplia mayor o igual que aproximadamente 8, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 10, o como alternativa mayor o igual que aproximadamente 12.

20 El índice de fluidez a alta carga (HLMI) representa la tasa de flujo de una resina fundida a través del orificio de 0,2096 cm de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1238. Las composiciones de PE de la presente divulgación pueden tener un HLMI de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 30 g/10 min, como alternativa de aproximadamente 2 g/10 min a aproximadamente 25 g/10 min, o como alternativa de aproximadamente 7 g/10 min a aproximadamente 15 g/10 min.

25 Las composiciones de PE de la presente divulgación se caracterizan adicionalmente por que tienen una densidad mayor o igual que aproximadamente 0,940 g/cc, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 0,950 g/cc, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 0,952 g/cc. La densidad se refiere a la masa por unidad de volumen de polímero y se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D1505.

30 Las composiciones de PE de la presente divulgación se pueden caracterizar adicionalmente por que tienen una amplitud reológica limitada. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la tasa de cizallamiento de tipos Newtoniano y de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es una función de la estructura o de la arquitectura molecular de la resina. Asumiendo la regla de Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular por ajuste de las curvas de flujo generadas en experimentos de desviación de la frecuencia oscilatoria dinámica lineal-viscoelástica con un modelo modificado de Carreau-Yasuda (CY), que se representa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_0 \left[1 + (\tau_\xi \dot{\gamma})^n \right]^{\frac{a-1}{n}}$$

en la que

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = tasa de cizallamiento (1/s)

40 a = parámetro de amplitud reológica

τ_ξ = tiempo de relajación (s) [describe la localización en el tiempo de la región de transición]

E_0 = viscosidad de cizallamiento cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

n = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de alta tasa de cizallamiento]

45 Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia se mantiene a un valor constante. Los detalles del significado y de la interpretación del modelo de CY y de los parámetros derivados se pueden encontrar en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta.* 28,321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.* 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición,

John Wiley e Hijos (1987).

En una realización, la composición de PE de la presente divulgación tiene un valor "eta cero" (E_0) menor que aproximadamente 4×10^5 Pa.s, como alternativa menor que aproximadamente 1×10^5 Pa.s, como alternativa menor que aproximadamente 9×10^4 Pa.s cuando la viscosidad compleja dinámica frente a la frecuencia de barrido se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$. La composición de PE de la presente divulgación tiene un valor "a" mayor que 0,30, como alternativa mayor que 0,40, como alternativa mayor que 0,45 en la que la viscosidad compleja dinámica frente a la frecuencia de barrido se ajustan a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$. En una realización, la composición de PE de la presente divulgación tiene un valor de "tau eta" (T_ξ) menor que aproximadamente 5 s, como alternativa menor que aproximadamente 1 s, como alternativa menor que aproximadamente 0,55 s en la que la viscosidad compleja dinámica frente a la frecuencia de barrido se ajustan a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.

La composición de PE de la presente divulgación se puede formar mediante cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros. Dichos homopolímeros y copolímeros se conocen como resinas, polímeros, poliolefinas o PE. Estos podrían incluir reactores de suspensión, de fase de gas, de solución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Los reactores de fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de etapas horizontales. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir los que se pueden denominar continuos o por lotes. Los procesos continuos podrían usar descarga intermitente o continua del producto. Los procesos también pueden incluir reciclado parcial o totalmente directo de un monómero sin reaccionar, un comonómero sin reaccionar y/o un diluyente.

Los sistemas del reactor de polimerización de la presente divulgación pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o de diferentes tipos. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores separados de polimerización interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible la transferencia de los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización en el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes a las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Como alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual del polímero de un reactor a reactores posteriores para una polimerización continua. Los sistemas del reactor múltiple pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores múltiples de bucle, reactores múltiples de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la presente divulgación, el sistema del reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Dichos reactores se conocen en la técnica y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero se pueden alimentar de forma continua a un reactor de bucle en el que se produce la polimerización. Por lo general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua desde este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar de forma instantánea para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación que incluye, pero no se limita a, vaporización de forma instantánea que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y de reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o en un hidrociclón; o separación por fuerza centrífuga.

Se desvela un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como el proceso de formación de partículas), que es bien conocido en la técnica, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos de América N° 3.248.179, N° 4.501.885, N° 5.565.175, N° 5.575.979, N° 6.239.235, N° 6.262.191 y N° 6.833.415.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica e incluyen pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle se pueden producir en condiciones a volumen en las que no se usa ningún diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero de propileno como se desvela en la Patente de los Estados Unidos de América N° 5.455.314.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase de gas. Dichos sistemas se conocen en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros reciclados de forma continua a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede retirar del lecho fluidizado y se puede volver a reciclar al reactor. De forma simultánea, el producto del polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o recién preparado para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase de gas pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase de gas en

etapas múltiples, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en el menos dos zonas independientes de polimerización en fase de gas mientras que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase de gas se desvela en las Patentes de los Estados Unidos de América N° 5.352.749, N° 4.588.790 y N° 5.436.304.

5 De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos de los cuales se conocen en la materia. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores recién preparados. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador se pueden arrastrar en una corriente gaseosa e introducir
10 en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. Se pueden usar calor y presión de forma adecuada para obtener las condiciones óptimas de la reacción de polimerización.

De acuerdo con otro aspecto más de la presente divulgación, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en el que el monómero se pone en contacto con la composición del catalizador mediante agitación u otros medios adecuados. Se puede usar un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero se puede poner en contacto en la fase de vapor con el producto de la reacción catalítica, en presencia o en ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Se puede usar agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se usan los medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores se conocen en la técnica.

Los reactores de polimerización adecuados para su uso en la presente divulgación pueden comprender adicionalmente cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación de catalizador o de componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactor adecuados para su uso en la presente divulgación pueden comprender
15 adicionalmente sistemas para la purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclar, almacenar, carga superior, análisis de laboratorio y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de la resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución del peso molecular. Las temperaturas adecuadas de polimerización pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con la ecuación de la energía Libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

35 Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente inferior a 6,9 MPa. La presión para la polimerización en fase de gas es normalmente de aproximadamente 1,4 - 3,4 MPa. La polimerización de alta presión en reactores tubulares o en autoclave por lo general se lleva a cabo de 137,9 a 517,1 MPa. Los reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que se produce a temperaturas y presiones generalmente elevadas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

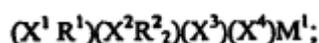
La concentración de los diversos reactivos se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina y el método de formación de ese producto determina las propiedades. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, grieta, resistencia a la fractura (impacto y crecimiento lento de grietas), relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución del peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición del cristal, temperatura de cristalización, estereoregularidad, ramificación de cadena larga y reología de fusión.

Las concentraciones del monómero, comonómero, hidrógeno, co-catalizador, modificadores y dadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de la resina. Se puede usar comonómero para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar cocatalizadores para alquilar, neutralizar venenos y controlar el peso molecular. Se pueden usar modificadores para controlar las propiedades del producto y los dadores de electrones afectan a la estereoregularidad. Además, la concentración de los venenos se minimiza porque los venenos afectan a las reacciones y a las propiedades del producto.

Una composición de catalizador para la producción de la composición de PE incluye al menos dos metalocenos que están seleccionados de modo que los polímeros producidos a partir de los mismos tienen dos pesos moleculares claramente distintos. El primer metaloceno se puede usar para producir el componente HMW y puede ser un metaloceno unido firmemente por puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, que se puede usar para producir el componente LMW, por lo general no está unido por puente y es más sensible a los reactivos de terminación de la cadena, tales como hidrógeno, que el primer metaloceno. Los

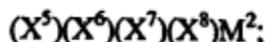
metalocenos se pueden combinar con un activador, un compuesto de alquilo y aluminio, un monómero de olefina y un comonómero de olefina para producir la poliolefina bimodal deseada. La actividad y la productividad del catalizador pueden ser relativamente elevadas. Como se usa en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por cada gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por cada gramo de catalizador sólido cargado. Dichos catalizadores se desvelan en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de América con N° de Serie 11/209.006, presentada el 22 de Agosto de 2005 con el título "Catalizadores Y Proceso de Polimerización para Producir Polímeros Bimodales En Un Reactor Único" y en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de América con N° de Serie 11/208.077, presentada el 15 de Septiembre de 2005 con el título "Catalizadores Y Proceso de Polimerización para Producir Polímeros Bimodales en un Reactor Único".

En una realización, una composición de catalizador comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador y opcionalmente un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



en la que (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo y (X^1) y (X^2) están conectados mediante un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2) , en la que el átomo es carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o el segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H o un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono o un grupo arilo; (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

El segundo compuesto de metaloceno tiene la fórmula:

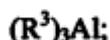


en la que (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente entre un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, en la que el grupo alquilo o el grupo alqueno está sin sustituir o sustituido, cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y M^2 es Zr o Hf.

En una realización de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. De acuerdo con otros aspectos más de la presente divulgación, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

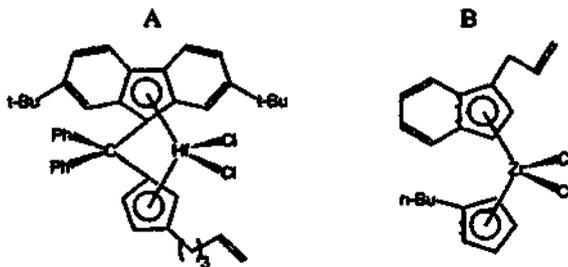
En una realización de la presente divulgación, el activador puede ser un soporte activador de óxido sólido, un óxido sólido tratado químicamente, un mineral de arcilla, una arcilla intercalada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato estratificado, un mineral de silicato sin estratificar, un mineral de aluminosilicato estratificado, un mineral de aluminosilicato sin estratificar, un aluminóxano, un aluminóxano soportado, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoboro, o cualquier combinación de los mismos. Los términos "óxido sólido tratado químicamente", "soporte activador de óxido sólido", "soporte activador ácido", "soporte activador", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares se usan en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido de porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento ácido de Lewis o comportamiento ácido de Brønsted, y que se ha tratado con un componente que cede electrones, típicamente un anión, y que se calcina. El componente dador de electrones es típicamente un compuesto fuente de aniones que cede electrones. De este modo, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto de fuente de aniones que cede electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos "soporte" y "soporte activador" no se usan para querer decir que estos componentes son inertes, y dichos componentes no se deberían interpretar como un componente inerte de la composición catalítica.

El compuesto de organoaluminio usado con la presente divulgación puede tener la fórmula:



en la que (R³) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R³) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

- 5 En una realización, los catalizadores se seleccionan entre compuestos como los representados mediante las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como el soporte activador y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como el co-catalizador.



10 La composición de PE multimodal de la presente divulgación se produce dentro de una película. Las películas de la presente divulgación se pueden producir cualquier método y en cualquier condición conocida por un experto en la materia de la producción de películas. En una realización, las composiciones polimérica se forman en las películas a través de un proceso de película soplada. En un proceso de película soplada, el plástico fundido se extruye a través de un troquel de ranura anular, por lo general verticalmente, para formar un tubo de paredes delgadas. Después el aire se puede introducir a través de un agujero en el centro del troquel para soplar el tubo como un globo. Montado en la parte superior del troquel, un anillo con aire a alta velocidad sopla en la película caliente para enfriarla. El tubo de la película después continúa hacia arriba, enfriando continuamente, hasta que pasa a través de rodillos de presión en los que el tubo se aplan para crear lo que se conoce como un tubo aplanado de película. Este tubo aplanado o colapsado después se lleva de vuelta a la torre de extrusión mediante más rodillos. En las líneas de producción más altas, también se intercambia el aire dentro de la burbuja. Esto se conoce como 20 Enfriamiento Interno de la Burbuja (EBC).

La película aplanada después se mantiene como tal o los bordes de la película aplanada se cortan hacia fuera para producir dos láminas de película plana y se enrollan en carretes. Típicamente, la relación de la expansión entre el troquel y el tubo de película soplado sería de 1,5 a 4 veces el diámetro del troquel. La reducción de la presión entre el espesor de la pared fundida y el espesor de la película enfriada se produce en las direcciones tanto radial 25 como longitudinal y se puede controlar fácilmente cambiando el volumen del aire dentro de la burbuja y alterando la velocidad del arrastre. Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden ser de cualquier espesor deseado por el usuario. Como alternativa, las composiciones de PE de la presente divulgación se pueden formar en películas que tengan un espesor de aproximadamente 3 micrómetros a aproximadamente 127 micrómetros, como alternativa de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 38 30 micrómetros, como alternativa de aproximadamente 8 micrómetros a aproximadamente 25 micrómetros.

Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación presentan mejores propiedades mecánicas y de barrera como se define en la reivindicación 1.

Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación presentan una mayor resistencia al impacto como se indica por un aumento de la fuerza total de la energía de caída de dardo (TEDD). La TEDD mide la energía del fallo total absorbida por una muestra de ensayo de película impactada por un dardo que cae en las condiciones especificadas del ensayo. Típicamente, un dardo de cabeza hemisférica de diámetro 38,1 mm (1,5 in) se desprende desde 660 mm (26 in) y hace impacto con una muestra de ensayo. Después de pasar a través de la muestra de ensayo, el dardo pasa a través de una trampa de velocidad hecha con un par de sensores fotoeléctricos que miden el tiempo que necesita el dardo para cubrir una distancia dada. El tiempo que necesita el dardo para pasar a través de la trampa de velocidad después de pasar a través de la muestra de ensayo se denomina tiempo de ensayo de caída, mientras que el tiempo a través de la trampa de velocidad sin una muestra de ensayo se denomina tiempo de caída libre. La energía absorbida por la muestra de ensayo se compara con la pérdida de energía cinética del dardo y se determina usando la fórmula: $E = (m/2g) [d^2 (1/t_1^2 + 1/t_2^2) + (g^2/4)(t_1^2 - t_2^2)]$ en la que E es la energía necesaria para romper la muestra de ensayo (J), m es la masa del dardo (kg), g es la constante gravitacional (9,81 m/s²), d es la distancia entre los sensores fotoeléctricos (m), t₁ es el tiempo de caída libre (s) y t₂ es el tiempo de ensayo de caída (s). Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una TEDD mayor que aproximadamente 0,61 J, como alternativa, mayor o igual que aproximadamente 0.9 J, como alternativa, mayor o igual que aproximadamente 1,4 J como se mide de acuerdo con 35 40 45

ES 2 405 905 T3

la norma ASTM D4272 usando una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros.

Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación presentan un aumento de resistencia al impacto como se indica por un aumento de la fuerza de la caída de dardo. La fuerza de la caída de dardo se refiere al peso necesario para producir el fallo del 50% las películas ensayadas por impacto de un dardo que cae en las condiciones del ensayo especificadas. De forma específica, un método usa el uso de un dardo que tiene un diámetro de cabeza de 38 mm (1,5 in) lanzado desde una altura de 663 mm (26,1 in). Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una caída de dardo mayor que aproximadamente 135 g, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 165 g, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 200 g como se mide de acuerdo con la norma ASTM D1709, Método A, que usa una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros.

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar una mayor resistencia al impacto como se indica mediante un mayor impacto de Spencer. El impacto de Spencer mide la energía necesaria para estallar y penetrar el centro de una muestra de ensayo, montada entre dos anillos con un diámetro de 8,9 cm. Se puede usar la siguiente fórmula para obtener un valor de impacto en Julios:

$$E=RC/100$$

en la que E es la energía de ruptura, en Julios, C es la capacidad del aparato y, R es la lectura de la escala en una escala de 0 a 100. En una realización, películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen un impacto de Spencer mayor o igual que aproximadamente 0,45 J, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 0,55 J, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 0,60 J como se mide de acuerdo con la norma ASTM D3420 usando una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros.

En una realización las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar una mayor resistencia al desgarro como se indica mediante una mayor resistencia al desgarro de Elmendorf. La resistencia al desgarro de Elmendorf se refiere a la fuerza media necesaria para propagar un desgarro a través de una película de plástico o de una lámina no rígida de una longitud especificada en un ensayador de desgarro de tipo Elmendorf. De forma específica, las muestras de ensayo que tienen una ranura cortada previamente se ponen en contacto con un péndulo con punta de cuchillo. La fuerza media necesaria para propagar el desgarro se calcula a partir de la pérdida de energía del péndulo mientras que se desgarran las muestras de ensayo. El desgarro se puede propagar en la dirección de la máquina (MD) o en dirección transversal (TD). En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una resistencia al desgarro de Elmendorf en la TD mayor o igual que aproximadamente 85 g, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 100 g, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 120 g como se mide de acuerdo con la norma ASTM D1922 usando una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros.

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y una tasa de transmisión de vapor y humedad (MVTR) reducidas. La OTR es la medida de la cantidad de gas oxígeno que pasa a través de la película durante un período de tiempo dado. Los ensayos se pueden llevar a cabo en una variedad de condiciones de humedad relativa en un intervalo de temperaturas. Típicamente, un lado de la película se expone al permeante de oxígeno. Ya que se solubiliza en la película y permea a través del material de la muestra, el nitrógeno se extiende por el lado opuesto de la película y transporta las moléculas de oxígeno transmitidas hasta un sensor colorimétrico. Este valor se indica como una tasa de transmisión. Cuando esta tasa se multiplica por el espesor medio del material, los resultados se consideran como una tasa de permeabilidad. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una OTR menor o igual que aproximadamente 15,7 cm³-micrómetro/645 cm²/día, como alternativa, menor o igual que aproximadamente 14,6 cm³-micrómetro/645 cm²/día, como alternativa menor o igual que aproximadamente 13,8 cm³-micrómetro /645 cm²/día como se mide de acuerdo con la norma ASTM D3985.

La MVTR mide el paso de H₂O gaseosa a través de una barrera. La MVTR también se puede referir a la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material de sustrato/barrera. En una cámara hay una atmósfera seca y en la otra hay una atmósfera húmeda. Se ejecuta un ensayo de 24 horas para observar la cantidad de humedad que pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" hasta la cámara "seca" en condiciones que puedan especificar una cualquiera de las cinco combinaciones de temperatura y de humedad en la cámara "húmeda". Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación tienen una MVTR menor que aproximadamente 33,5 g-mm/645 cm²/día, como alternativa menor o igual que aproximadamente 29,5 g-mm/645 cm²/día, como alternativa menor o igual que aproximadamente 27,6 g-mm/645 cm²/día como se mide de acuerdo con la norma ASTM F 1249 a 37,8 °C y una humedad relativa de 90% (RH).

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar mayor rigidez como lo evidencia un módulo secante aumentado. El módulo secante es una medida de la rigidez o de la dureza de un material. Se trata básicamente de la tensión de tracción aplicada en base a la fuerza y al área de la sección transversal, dividida por la deformación observada a ese nivel de tensión. Por lo general es constante antes de que el material se aproxime al punto en el que comenzará a producirse la deformación

ES 2 405 905 T3

5 permanente. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar un módulo secante al 1% en la TD mayor o igual que aproximadamente 1172 MPa, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 1241 MPa, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 1310 Mpa como se determina de acuerdo con la norma ASTM D882. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de la presente divulgación pueden presentar un módulo secante al 1% en la MD mayor o igual que aproximadamente 896 MPa, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 965 MPa, como alternativa mayor o igual que aproximadamente 1000 Mpa como se determina de acuerdo con la norma ASTM D882, usando una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros.

10 En una realización, las películas producidas a partir de las composiciones y los métodos de la presente divulgación pueden presentar una combinación única de mayor dureza, mayor rigidez y mejores propiedades de barrera en las densidades desveladas. Las películas de la presente divulgación se pueden usar en la formación de cualquier variedad de artículos de uso final tales como por ejemplo bolsas de mercancías, bolsas de tipo camiseta, revestimientos de cubos de basura, bolsas para comestibles, bolsas de producción, envases de alimentos para contenidos tales como cereales, galletitas, queso, carne, etc., envoltura retráctil y otros elementos como los conoce
15 alguien experto en la materia.

EJEMPLOS

20 En la presente invención que se ha descrito de forma general, los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la presente invención y para demostrar la práctica y las ventajas de los mismos. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no se pretende que limiten de ningún modo la especificación de las reivindicaciones .

Se prepararon cinco resinas experimentales, denominadas MTE05-230X, MTE05-32X, MTE05-33X, MTE05-31X y MTE05-30X, usando un catalizador dual de metaloceno. La densidad de la resina, HLMI y MI se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

| Descripción de la Resina | Comentarios | Película (mil) | Película (micrómetros) | Densidad (g/cm ³) | HLMI (g/10 min) | MI (g/10 min) | HLMI/ |
|--------------------------|----------------|-------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------|-------|
| Alathon L5005 | | 0,8 | 20 | 0,9490 | 8,38 | 0,04 | 210 |
| ExxonMobil HT | | 0,8 | 20 | 0,9524 | 8,75 | 0,06 | 146 |
| Titanex HF-0961 | | 0,8 | 20 | 0,9486 | 12,00 | 0,08 | 150 |
| MTE05-4-230X | No FE | 0,8 | 20 | 0,9529 | 7,98 | 0,11 | 73 |
| MTE05-2-32X | No FE | 0,8 | 20 | 0,9574 | 23,13 | 0,16 | 145 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 20 | 0,9578 | 19,50 | 0,15 | 130 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 20 | 0,9535 | 8,42 | 0,10 | 84 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 20 | 0,9537 | 7,01 | 0,10 | 70 |
| DS74 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | 20 | 0,951 | 3,8 | 0,02 | 191 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | 20 | 0,950 | 4,3 | 0,03 | 143 |
| D574 AUL336280 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | 20 | 0,950 | 2,8 | 0,01 | 283 |
| Alathon L5005 | | 0,8 | 20 | 0,949 | 8,3 | 0,04 | 207 |
| | | | | | | | |

ES 2 405 905 T3

| Descripción de la Resina | Comentarios | Película | Película | Densidad | HLMI | MI | HLMI/ |
|--------------------------|----------------|----------|----------|----------|-------|------|-------|
| Alathon L5005 | | 0,5 | 13 | 0,9490 | 8,38 | 0,04 | 210 |
| ExxonMobil HT | | 0,5 | 13 | 0,9524 | 8,75 | 0,04 | 146 |
| Titanex HF-0961 | | 0,5 | 13 | 0,9486 | 12,00 | 0,08 | 150 |
| MTE05-2-230X | No FE | 0,5 | 13 | 0,9529 | 7,98 | 0,11 | 73 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 13 | 0,9578 | 19,50 | 0,15 | 130 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 13 | 0,9535 | 8,42 | 0,10 | 84 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 13 | 0,9537 | 7,01 | 0,10 | 70 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 0,5 | 13 | 0,951 | 3,8 | 0,02 | 191 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 0,5 | 13 | 0,950 | 4,3 | 0,03 | 143 |
| Alathon L5005 | | 0,5 | 13 | 0,949 | 8,3 | 0,04 | 207 |
| | | | | | | | |
| Alathon L5005 | | 0,3 | 8 | 0,9490 | 8,38 | 0,04 | 210 |
| ExxonMobil HT | | 0,3 | 8 | 0,9524 | 8,75 | 0,06 | 146 |
| Titanex HF-0961 | | 0,3 | 8 | 0,9486 | 12,00 | 0,08 | 150 |
| MTE05-2-230X | No FE | 0,3 | 8 | 0,9529 | 7,98 | 0,11 | 73 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 8 | 0,9578 | 19,5 | 0,15 | 130 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 8 | 0,9535 | 8,42 | 0,10 | 84 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 8 | 0,9537 | 7,01 | 0,10 | 70 |

5 En algunos casos, como se indica en la Tabla 1, las resinas contenían fluoropolímero Dyneon™ FX9613 o Dyneon™ FX9614 que es un adyuvante de procesamiento disponible en el mercado en Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota. Las resinas experimentales se comparan, cuando se indique, con las resinas HTA001HD de película HMW-HDPE disponibles en el mercado en ExxonMobil, TITANEX HF-0961 disponibles en Titan Group y Alathon (Oxy) L5005 disponible en Equistar que de forma colectiva se podrán denominar resinas comparativas. Las cinco resinas experimentales junto con las tres resinas comparativas se formaron en una película soplada usando una película de soplado PTC BGE con enfriamiento interno de la burbuja. De forma específica, las condiciones fueron como sigue a continuación; un troquel de 15 cm, una abertura de troquel de 0,102 cm, 113 Kg.h/tasa, ~ 80 RPM, relación de soplado de 4,0:1 (BUR), 107 cm de altura de línea de congelación, temperaturas establecidas a 210 °C para el cilindro y el troquel y películas con espesor de 20, 13 y 8 micrómetros. El espesor de la película también se puede denominar como calibre de la película.

Ejemplo 1

15 Se evaluaron la cromatografía de permeación de gel y las características de reología de las resinas experimentales y de comparación. La Figura 1 muestra los recubrimientos de GPC de las cinco resinas experimentales. Todas las resinas MTE05-30X, MTE05-31X, MTE05-32X y MTE05-33X mantienen relativamente las mismas posiciones del pico alto y bajo del componente M_w pero varían en la relación relativa de los dos componentes. La fracción alta de

M_w aumenta en el orden MTE05-32X < MTE05-33X < MTE05-31X < MTE05-30X. Haciendo referencia a la Tabla 1, este aumento en la fracción de peso alta de M_w es consistente con una disminución del HLMI de ~23 a ~7. La resina comparativa MTE05-230X tiene un perfil de GPC ligeramente diferente en comparación con las otras resinas experimentales y es más parecido al de la resina MTE05-31X. La Figura 2 muestra el GPC de las resinas tanto experimentales como comparativas. La Figura 2 muestra que las resinas experimentales, mientras que claramente bimodales en su carácter, muestran distribuciones relativamente estrechas de los componentes de bajo y alto M_w. En particular, las diferencias en los recubrimientos de GPC en el extremo alto de M_w muestran que ninguna de las resinas experimentales tiene los "extremos" altos de M_w observados con las resinas comparativas. Sin desear quedar limitado por la teoría, esto puede ser la consecuencia de la MWD estrecha que se observa típicamente con el PE producido por los catalizadores de metaloceno. La MWD ancha y bimodal de la resina L5005 que se produce usando un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor dual también es evidente a partir de la Figura 2.

La Figura 3 muestra el comportamiento de la viscosidad dinámica de las resinas tanto experimental como comparativa. De forma específica, la Figura 3 es una representación de la viscosidad compleja como una función de la frecuencia a 190 °C. Los datos reológicos en la Figura 3 muestran el comportamiento en gran medida como se esperaba a partir de y de acuerdo con los datos de GPC. Todas las resinas experimentales, mientras que muestran perfiles de viscosidad similar en el extremo de la frecuencia más alta (tasa de cizallamiento) alrededor de 100 rad/s, muestran de forma clara un comportamiento reológico diferente en el extremo de la baja frecuencia como es evidente en la Figura 3. Sin desear quedar limitado por la teoría, esto puede ser la consecuencia de la MWD estrecha, la ausencia de cualquier extremo de M_w más alto y la ausencia de cualquier nivel significativo de ramificación de cadena larga (LCB) en estos polímeros. Las resinas comparativas muestran mayores viscosidades de bajo cizallamiento consistentes con una MWD más ancha, mayores extremos de M_w y cantidades variadas de LCB. Las características reológicas de las resinas también se evaluaron usando una representación de van Gurp-Palmen. Haciendo referencia a la Figura 4, la representación de van Gurp-Palmen muestra los valores Delta (ángulo de fase) generalmente más altos a valores bajos del módulo complejo (G*) para las resinas experimentales lo que indica el carácter de mucha menor elasticidad de estas resinas. Los bajos valores de G* se refieren a la baja frecuencia o a un dominio de tiempo más largo en los que estas diferencias elásticas son más perceptibles. Los resultados de la reología y de GPC para las resinas experimentales son consistentes con la ausencia de un extremo de M_w elevado y la ausencia de LCB en estas resinas.

Ejemplo 2

Se evaluó la resistencia al impacto de las resinas experimentales con un espesor de 20, 13 y 8 micrómetros y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 2. Se evaluó la resistencia al impacto usando el ensayo de caída de la energía total de dardo, el ensayo de caída del dardo y el ensayo de impacto de Spencer de acuerdo con las normas ASTM D4272, D1709 y D3420 respectivamente.

Tabla 2

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la Película | Impacto del dardo | Impacto del n-Dardo | Impacto de Spencer | Impacto de n-Spencer | TEDD | n-TEDD | Desgarro MD | Desgarro TD |
|--------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-------|--------|-------------|-------------|
| | | (mil) | (g) | (g/μm) | (J) | (J/μm) | (J) | (J/) | (g) | (g) |
| Alothon L5005 | | 0,8 | 162 | 7,99 | 0,51 | 0,02 | 0,679 | 0,8 | 9,3 | 138,7 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 0,8 | 132 | 6,50 | 0,42 | 0,02 | 0,496 | 0,6 | 9,0 | 141,5 |
| Titoncx HF-OP61 | | 0,8 | <50 | < 2,48 | 0,23 | 0,01 | 0,226 | 0,3 | 7,0 | 173,9 |
| MTE05-4-230X | no FE | 0,8 | 64 | 3,15 | 0,31 | 0,02 | 0,277 | 0,3 | 7,6 | 253,6 |
| MTE05-2-32X | no FE | 0,8 | 140 | 6,89 | 0,39 | 0,02 | 0,467 | 0,6 | 11,5 | 155,8 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 148 | 7,28 | 0,43 | 0,02 | 0,644 | 0,8 | 8,3 | 164,5 |

ES 2 405 905 T3

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la Película | Impacto del dardo | Impacto del n-Dardo | Impacto de Spencer | Impacto de n-Spencer | TEDD | n-TEDD | Desgarro MD | Desgarro TD |
|--------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-------|--------|-------------|-------------|
| | | (mil) | (g) | (g/μm) | (J) | (J/μm) | (J) | (J/) | (g) | (g) |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 206 | 10,16 | 0,58 | 0,03 | 1,051 | 1,3 | 9,8 | 224,8 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,8 | 248 | 12,20 | 0,68 | 0,04 | 1,394 | 1,7 | 11,4 | 85,1 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | 78 | 3,86 | 0,36 | 0,02 | 0,643 | 0,8 | 7,9 | 56,9 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | no | 5,43 | 0,43 | 0,02 | 0,700 | 0,9 | 10,8 | 67,0 |
| D574 AUL336280 | 700 ppm FX9613 | 0,8 | 138 | 6,81 | 0,38 | 0,02 | 0,691 | 0,9 | 7,6 | 26,1 |
| Alothon L5005 | | 0,8 | 164 | 8,07 | 0,54 | 0,03 | 1,070 | 1,3 | 13,3 | 128,1 |
| | | | | | | | | | | |
| Alothon L5005 | | 0,5 | 126 | 9,91 | 0,36 | 0,03 | 0,682 | 1,4 | 4,5 | 97,7 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 0,5 | 64 | 5,04 | 0,21 | 0,02 | 0,276 | 0,6 | 3,4 | 64,9 |
| Titonex HF-OP61 | | 0,5 | <50 | < 3,94 | 0,15 | 0,01 | 0,147 | 0,3 | 3,0 | 106,2 |
| MTE05-2-230X | no FE | 0,5 | <50 | < 3,94 | 0,21 | 0,02 | 0,181 | 0,4 | 6,5 | 105,3 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 134 | 10,55 | 0,46 | 0,04 | 0,645 | 1,3 | 5,1 | 153,1 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 198 | 15,59 | 0,61 | 0,05 | 0,908 | 1,8 | 5,8 | 132,0 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,5 | 208 | 16,38 | 0,73 | 0,06 | 1,173 | 2,3 | 6,6 | 56,9 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 0,5 | 60 | 4,72 | 0,26 | 0,02 | 0,519 | 1,0 | 4,3 | 30,8 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 0,5 | <50 | < 3,94 | 0,19 | 0,02 | 0,240 | 0,5 | 3,3 | 56,6 |
| Alothon L5005 | | 0,5 | 100 | 7,87 | 0,35 | 0,03 | 0,825 | 1,7 | 5,7 | 91,6 |

ES 2 405 905 T3

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la Película | Impacto del dardo | Impacto del n-Dardo | Impacto de Spencer | Impacto de n-Spencer | TEDD | n-TEDD | Desgarro MD | Desgarro TD |
|--------------------------|----------------|------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|----------------------|-------|--------|-------------|-------------|
| | | (mil) | (g) | (g/μm) | (J) | (J/μm) | (J) | (J/) | (g) | (g) |
| Alothon L5005 | | 0,3 | 114 | 14,96 | 0,30 | 0,04 | 0,463 | 1,5 | 2,1 | 24,9 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 0,3 | 64 | 8,38 | 0,19 | 0,02 | 0,276 | 0,9 | 1,9 | 18,5 |
| Titonex HF-0961 | | 0,3 | < 50 | < 6,57 | 0,15 | 0,02 | 0,148 | 0,5 | 2,3 | 51,1 |
| MTE05-2-230X | no FE | 0,3 | < 50 | < 6,57 | 0,15 | 0,02 | 0,150 | 0,5 | 2,7 | 105,4 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 94 | 13,32 | 0,25 | 0,03 | 0,465 | 1,6 | 2,5 | 110,8 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 130 | 17,05 | 0,51 | 0,07 | 0,850 | 2,8 | 2,1 | 48,6 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 0,3 | 156 | 20,47 | 0,63 | 0,08 | 0,876 | 2,9 | 2,9 | 34,8 |

Los datos de la Tabla 2 muestran que para los tres calibres, las resinas experimentales produjeron películas que presentan muy buenas propiedades de resistencia y muestran una tendencia sistemática al aumento de la resistencia con el aumento de M_w . Los datos también indican que las películas formadas a partir de las resinas experimentales presentan una dureza que aumenta con la disminución del HLMI. Estas tendencias son ciertas para todos los calibres ensayados. Por ejemplo, como el HLMI disminuye desde ~23 para la resina experimental MTE05-32X hasta ~7 para la resina experimental MTE05-30X, el impacto del dardo aumenta de 140 g a 248 g respectivamente para los datos establecidos para la película de 20 micrómetros. Del mismo modo, la TEDD para las mismas resinas aumenta de 0,7 J a 1,9 J. Estos resultados son inesperados cuando se considera que los altos valores de resistencia de la película formada a partir de estas resinas experimentales se consiguen a pesar de las densidades relativamente altas de la resina, véase la Tabla 1.

Los resultados demuestran que las películas formadas a partir de las resinas experimentales muestran un mayor grado de resistencia al impacto que las películas formadas a partir de las resinas comparativas. De forma específica, si se considera la resina comparativa L5005 (~8 de HLMI, densidad de 0,949 g/cm³) en comparación con la resina experimental MTE05-31X (~8 de HLMI, densidad de 0,954 g/cm³) las películas formadas a partir de la resina experimental presentaron propiedades de impacto mucho mayores para todos los calibres. La mayor resistencia al impacto de las películas formadas a partir de las resinas experimentales también es evidente cuando las propiedades de impacto se normalizan en calibre. Estos valores también se presentan en la Tabla 2 como Impacto de n-Dardo, Impacto de n-Spencer, y n-TEDD. Los valores de calibres normalizados se refieren de forma específica a las propiedades medidas de impacto para cada película a cada calibre (tal y como se hizo), normalizadas en una base por unidad (micrómetros). Al evaluar las propiedades de impacto usando los valores de calibres normalizados se demuestra la mayor resistencia al impacto de las películas formadas a partir de las resinas experimentales y adicionalmente muestra un aumento en la resistencia al impacto con una disminución del espesor de la película. Por ejemplo, las películas formadas a partir de MTE05-31X aumentan su impacto de n-Dardo de 10,3 g/micrómetro a 15,8 g/micrómetro a 17,3 g/micrómetro para las películas de 20, 13 y 8 micrómetros respectivamente. De este modo, en efecto, la resistencia al impacto de la película aumenta con la disminución del espesor de la película.

La Tabla 2 también indica que las películas formadas a partir de las resinas experimentales presentan buenas resistencias al desgarro tanto en la MD como en la TD. En particular, las películas formadas a partir de las resistencias al desgarro en la TD de las resinas experimentales por lo general son iguales o mejores que las películas formadas a partir de las resinas comparativas como se muestra en la Tabla 2. Por ejemplo, el desgarro en la TD de la película formada a partir de la resina experimental MTE05-31X es de 164,5 g en comparación con los

ES 2 405 905 T3

138,7 g para la película formada a partir de la resina comparativa L5005 con un calibre de 20 micrómetros. La resistencia al desgarro en la TD de la película MTE05-31X es significativamente superior al de la película L5005 en todos los calibres.

Ejemplo 3

- 5 Se evaluaron las propiedades de barrera de las películas formadas a partir de las resinas experimentales con espesores de 20, 13 y 8 micrómetros y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 3. Se evaluaron la MVTR y la OTR de acuerdo con las normas ASTM F 1249 y D 3985 respectivamente.

Tabla 3

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre Película | MVTR a 38 °C y 90% de HR | OTR a 23 °C | Eta(0) | Tau | a | Cizallamiento recuperable |
|--------------------------|----------------|------------------|--------------------------|------------------------------------|-----------|---------|-------|---------------------------|
| | | (μM) | ($g.mol/645 cm^2/día$) | ($cm^3-25,4 \mu M/645 cm^2/día$) | (Pa·s) | (s) | | |
| Alothon L5005 | | 20,32 | 1,02 | 514 | 5,35 E+05 | 4,8350 | 0,292 | 449 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 20,32 | 0,88 | 421 | 2,72 E+06 | 13,7100 | 0,169 | 500 |
| Titanex HF-OP61 | | 20,32 | 0,92 | 501 | 6,06 E+06 | 23,9900 | 0,139 | 587 |
| MTE05-4-230X | no FE | 20,32 | 0,85 | 333 | 6,93 E+04 | 0,4830 | 0,511 | 131 |
| MTE05-2-32X | no FE | 20,32 | 0,62 | 367 | 5,54 E+04 | 0,5020 | 0,470 | 156 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 0,64 | 330 | 5,75 E+04 | 0,4858 | 0,468 | 155 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 0,68 | 303 | 6,89 E+04 | 0,4681 | 0,492 | 139 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 0,70 | 310 | 7,23 E+04 | 0,4273 | 0,478 | 141 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | - | - | 3,99 E+06 | 26,8400 | 0,194 | 588 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | - | - | 3,97 E+06 | 28,1200 | 0,192 | 591 |
| D574 AUL336280 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | - | - | 6,93 E+06 | 56,3000 | 0,194 | 625 |
| Alothon L5005 | | 20,32 | - | - | 5,66 E+05 | 4,7890 | 0,298 | 445 |
| | | | | | | | | |
| Alothon L5005 | | 12,7 | 0,91 | 434 | 5,35 E+05 | 4,8350 | 0,292 | 449 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 12,7 | 1,09 | 502 | 2,72 E+06 | 13,7100 | 0,169 | 500 |
| Titoncx HF-OP61 | | 12,7 | 0,96 | 486 | 6,06 E+06 | 23,9900 | 0,139 | 587 |
| MTE05-2-230X | no FE | 12,7 | 0,62 | 306 | 6,93 E+04 | 0,4830 | 0,511 | 131 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 0,62 | 359 | 5,75 E+04 | 0,4858 | 0,468 | 155 |

ES 2 405 905 T3

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre Película | MVTR a 38 °C y 90% de HR | OTR a 23 °C | Eta(0) | Tau | a | Cizallamiento recuperable |
|--------------------------|----------------|------------------|--------------------------|---------------------------|-----------|---------|-------|---------------------------|
| | | (μM) | (g.mol/645 cm2/día) | (cm3-25,4 μM/645 cm2/día) | (Pa·s) | (s) | | |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 0,68 | 309 | 6,89 E+04 | 0,4681 | 0,492 | 139 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 0,63 | 361 | 7,23 E+04 | 0,4273 | 0,478 | 141 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 12,7 | - | - | 3,99 E+06 | 26,8400 | 0,194 | 588 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 12,7 | - | - | 3,97 E+06 | 28,1200 | 0,192 | 591 |
| Alothon L5005 | | 12,7 | - | - | 5,66 E+05 | 4,7890 | 0,298 | 445 |
| | | | | | | | | |
| Alothon L5005 | | 7,62 | 1,09 | 465 | 5,35 E+05 | 4,8350 | 0,292 | 449 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 7,62 | 0,95 | 610 | 2,72 E+06 | 13,7100 | 0,169 | 500 |
| Titonex HF-0061 | | 7,62 | 1,05 | 644 | 6,06 E+06 | 23,9900 | 0,139 | 587 |
| MTE05-2-230X | no FE | 7,62 | 0,73 | 376 | 6,93 E+04 | 0,4830 | 0,511 | 131 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 0,62 | 351 | 5,75 E+04 | 0,4858 | 0,468 | 155 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 0,51 | 301 | 6,89 E+04 | 0,4681 | 0,492 | 139 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 0,62 | 351 | 7,23 E+04 | 0,4273 | 0,478 | 141 |

5 Los resultados demuestran que las películas formadas a partir de las resinas experimentales con todos los calibres presentaron MVTR y OTR significativamente mejores (es decir, menores) que las películas formadas a partir de las resinas comparativas. De forma específica, las propiedades de MVTR y de OTR de las películas formadas a partir de las resinas experimentales se reducen de aproximadamente 30% a 40% cuando se comparan con las películas formadas a partir de resinas tales como L5005. Sin desear quedar limitado por la teoría, mientras que la mayor densidad de las resinas experimentales puede ser responsable en parte de mejores propiedades de barrera, la densidad no parece ser el factor principal ya que una resina comparativa HTA001 y la resina experimental MTE05-31X que tiene HLMI y densidades similares que presentan propiedades de barrera marcadamente diferentes.

10 Para elucidar las diferencias reológicas entre las resinas de una forma más cuantitativa, se llevó a cabo una estimación del parámetro de deformación por cizallamiento recuperable. Formalmente, se puede indicar que la deformación por cizallamiento recuperable, γ_{∞} , para un líquido de tipo goma (Lodge) es igual a

$$\gamma_{\infty} = \frac{N_1}{2\tau} \quad \text{Ecuación (2)}$$

15 en la que N_1 es la primera diferencia de tensión normal y τ es la tensión de cizallamiento como se analiza en el libro de J. M. Deary, K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications", Van Nostrand Reinhold, Nueva York, (1990) que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad. A bajas frecuencias, se puede estimar que el cizallamiento recuperable es igual a

$$\gamma_{\infty} \sim \frac{G'}{\omega |\eta^*|} \quad \text{Ecuación (3)}$$

5 en la que G' representa la parte elástica del módulo de cizallamiento dinámico mientras que $|\eta^*|$ y ω representan las magnitudes de la viscosidad compleja correspondiente (usando la regla de Cox-Merz) y la frecuencia, respectivamente. Aplicando esta aproximación en el intervalo de baja frecuencia de ($\omega = 0,03 \text{ s}^{-1}$), se obtuvieron los valores del parámetro de la tensión de cizallamiento recuperable para cada resina. La elección de la baja frecuencia a la que se estimó γ_{∞} se apoya en el hecho de que las diferencias en el carácter plástico de diversos fundidos aumentan a bajas frecuencias (o tasas de cizallamiento) ya que muestran el comportamiento del tiempo de relajación más largo en estas condiciones. Además, la aproximación en la ecuación (2) anterior solamente es válida a frecuencias o tasas de cizallamiento muy bajas. Los valores del cizallamiento recuperable presentados en la Tabla 3 se obtuvieron como se ha descrito anteriormente usando la ecuación 3, y se multiplicaron por un factor constante de 1000.

Ejemplo 4

15 Se evaluaron las propiedades de tracción de las películas formadas a partir de las resinas experimentales con espesores de 20, 13 y 8 micrómetros y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 4. De forma específica, se midió la rigidez de la película determinando el Módulo Secante al 1% en la MD y en la TD de acuerdo con la norma ASTM D882.

Tabla 4

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la película | límite de elasticidad MD | límite de deformación MD | resistencia a la ruptura MD | Deformación por ruptura MD | límite de elasticidad TD | límite de deformación TD | resistencia a la ruptura TD | Deformación por ruptura TD | Módulo secante de MD al 1% | Módulo secante de TD al 1% |
|--------------------------|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | (μM) | (MPa) | (%) | (%) | (%) | (MPa) | (%) | (MPa) | (%) | (MPa) | (MPa) |
| Alothon L5005 | | 20,32 | 34,39 | 13,36 | 7.941,60 | 253,52 | 30,65 | 5,80 | 40,37 | 488,30 | 879,58 | 957,92 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 20,32 | 31,40 | 14,74 | 6.800,67 | 190,74 | 29,60 | 5,81 | 41,83 | 459,15 | 822,66 | 1078,76 |
| Titonex HF-OP61 | | 20,32 | 32,99 | 13,75 | 7.429,43 | 212,92 | 31,82 | 5,85 | 32,29 | 404,84 | 753,75 | 1049,59 |
| MTE05-4-230X | no FE | 20,32 | 34,68 | 9,49 | 6.782,53 | 225,98 | 33,44 | 4,49 | 27,79 | 305,15 | 998,98 | 1309,90 |
| MTE05-2-32X | no FE | 20,32 | 36,74 | 13,72 | 9.301,60 | 195,38 | 32,06 | 4,56 | 44,32 | 399,55 | 998,76 | 1252,96 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 37,65 | 11,51 | 7.727,99 | 225,51 | 35,71 | 4,30 | 33,92 | 340,30 | 1082,88 | 1412,60 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 39,93 | 12,56 | 8.436,26 | 204,39 | 35,15 | 4,22 | 42,63 | 427,05 | 1079,23 | 1331,17 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 20,32 | 38,78 | 12,28 | 7.549,41 | 197,61 | 34,14 | 4,80 | 42,04 | 401,29 | 1026,72 | 1570,05 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | 42,00 | 17,49 | 6.990,23 | 138,16 | 31,42 | 6,45 | 37,42 | 375,12 | 990,85 | 1055,64 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | 34,65 | 16,57 | 5.819,52 | 147,07 | 30,13 | 6,99 | 37,49 | 398,66 | 944,94 | 1047,71 |
| D574 AUL336280 | 700 ppm FX9613 | 20,32 | 44,84 | 16,50 | 7.221,57 | 102,00 | 29,46 | 6,36 | 34,64 | 334,19 | 1132,91 | 1047,58 |
| Alothon L5005 | | 20,32 | 32,43 | 15,87 | 7.295,87 | 251,67 | 30,76 | 6,35 | 38,35 | 344,35 | 868,65 | 1010,58 |

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la película (µM) | límite de elasticidad MD (MPa) | límite de deformación MD (%) | resistencia a la ruptura MD (%) | Deformación por ruptura MD (%) | límite de elasticidad TD (MPa) | límite de deformación TD (%) | resistencia a la ruptura TD (MPa) | Deformación por ruptura TD (%) | Módulo secante de MD al 1% (MPa) | Módulo secante de TD al 1% (MPa) |
|--------------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | |
| Alathon L5005 | | 12,7 | 46,56 | 13,20 | 10.360,12 | 188,83 | 29,93 | 6,08 | 40,46 | 418,91 | 930,44 | 1,08 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 12,7 | 43,99 | 12,72 | 9.126,31 | 129,56 | 30,81 | 5,84 | 40,36 | 431,83 | 1107,40 | 1146,74 |
| Titonex HF-OP61 | | 12,7 | 37,49 | 11,87 | 8.214,38 | 145,37 | 29,02 | 5,76 | 34,82 | 474,93 | 918,01 | 1026,56 |
| MTE05-2-230X | no FE | 12,7 | 40,21 | 12,53 | 7.858,59 | 148,03 | 31,82 | 4,67 | 28,55 | 281,00 | 1065,17 | 1150,44 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 44,66 | 11,28 | 8.280,77 | 168,11 | 31,06 | 4,52 | 30,11 | 328,35 | 1011,53 | 1373,53 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 43,77 | 11,51 | 10.035,84 | 176,83 | 33,52 | 3,81 | 39,09 | 397,64 | 1061,23 | 1329,48 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 12,7 | 46,69 | 12,11 | 10.396,28 | 175,61 | 32,25 | 4,88 | 39,10 | 389,21 | 1185,85 | 1472,23 |
| D574 AUL336338 | 700 ppm FX9613 | 12,7 | 46,80 | 1806 | 7.743,96 | 112,23 | 31,89 | 6,57 | 37,95 | 327,90 | 1113,68 | 1038,67 |
| D574 AUL336274 | 700 ppm FX9613 | 12,7 | 50,16 | 16,29 | 8.51585 | 100,46 | 27,81 | 5,67 | 31,38 | 416,50 | 1082,88 | 1134,73 |
| Alathon L5005 | | 12,7 | 35,48 | 15,18 | 8.206,95 | 226,51 | 30,05 | 6,37 | 37,93 | 424,20 | 863,58 | 1154,02 |
| | | | | | | | | | | | | |
| Alathon L5005 | | 7,62 | 52,32 | 14,51 | 9.677,27 | 9418 | 27,58 | 8,04 | 39,08 | 337,04 | 981,52 | 899,33 |
| ExxonMobil HTAOIHD | | 7,62 | 50,71 | 10,09 | 9.839,68 | 70,92 | 24,01 | 7,58 | 28,81 | 368,91 | 1080,87 | 1144,00 |

| Descripción de la Resina | Comentarios | Calibre de la película | límite de elasticidad MD | límite de deformación MD | resistencia a la ruptura MD | Deformación por ruptura MD | límite de elasticidad TD | límite de deformación TD | resistencia a la ruptura TD | Deformación por ruptura TD | Módulo secante de MD al 1% | Módulo secante de TD al 1% |
|--------------------------|----------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | (μM) | (MPa) | (%) | (%) | (%) | (MPa) | (%) | (MPa) | (%) | (MPa) | (MPa) |
| Títonex HF-0961 | | 7,62 | 49,87 | 13,45 | 9.801,20 | 102,61 | 24,39 | 6,17 | 25,29 | 344,28 | 934,09 | 1056,75 |
| MTE05-2-230X | no FE | 7,62 | 44,04 | 10,73 | 8.693,84 | 126,40 | 30,89 | 4,61 | 25,78 | 248,78 | 1197,69 | 1193,02 |
| MTE05-2-33X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 43,46 | 9,66 | 8.720,24 | 135,32 | 35,14 | 4,97 | 32,81 | 252,97 | 1305,79 | 1202,11 |
| MTE05-2-31X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 48,44 | 12,93 | 11.138,54 | 104,60 | 30,58 | 4,29 | 36,80 | 288,29 | 1317,64 | 1304,71 |
| MTE05-2-30X | 400 ppm FX9614 | 7,62 | 50,49 | 11,57 | 11.718,85 | 124,41 | 36,22 | 4,71 | 50,60 | 365,70 | 1499,32 | 1419,65 |

ES 2 405 905 T3

5 El límite de elasticidad se refiere a la tensión que un material puede soportar sin una deformación permanente del material mientras que el límite de deformación se refiere a la cantidad de elongación por deformación que se produce con la deformación permanente del material. La resistencia a la ruptura se refiere a la tensión de tracción que corresponde al punto de ruptura mientras que la deformación por ruptura se refiere a la elongación por tracción que corresponde al punto de ruptura. El límite de elasticidad, el límite de deformación, la resistencia a la ruptura y la deformación por ruptura tanto en la MD como en la TD de las resinas experimentales son similares a las observadas en las resinas comparativas como se muestra en la Tabla 4.

10 Los resultados demuestran que para los tres calibres, las películas formadas a partir de las resinas experimentales presentan valores de los módulos de la MD y de la TD significativamente superiores a los de las películas formadas a partir de las resinas comparativas. Por ejemplo, para un calibre de 8 micrómetros, las películas formadas a partir de las resinas L500S, TITANEX y HTA001 presentan valores del módulo en la MD en el intervalo de 896 MPa a 1103 MPa mientras que las películas formadas a partir de las resinas experimentales presentan valores del módulo en la MD en el intervalo de 1172 MPa a 1496 MPa. De forma similar, los valores del módulo en la TD para las películas comparativas varían de 896 MPa a 1138 MPa mientras que los de las películas experimentales varían de 1420 Mpa a 1862 MPa.

15

REIVINDICACIONES

1. Una película de polietileno que comprende una composición de polímero multimodal, teniendo la película las siguientes características:
 - 5 una caída de la energía total de dardo, medida de acuerdo con la norma ASTM D4272, mayor que aproximadamente 0,61 J;
 - una resistencia al impacto de caída del dardo, medida de acuerdo con la norma ASTM D1709, Método A, mayor que aproximadamente 135 g; y
 - una tasa de transmisión de vapor y de humedad, medida de acuerdo con la norma ASTM F1249 a 38 °C y a una humedad relativa del 90 %, de menos de aproximadamente 33,5 g-mm/645 cm²/24 h,
- 10 en la que dichos ensayos de ASTM se llevan a cabo en una muestra de ensayo que tiene un espesor de 20 micrómetros, en la que la composición polimérica tiene una densidad mayor o igual que 0,940 g/cc y en la que la composición polimérica tiene un valor "a" mayor que 0,30 cuando la viscosidad compleja dinámica frente a los datos de la frecuencia de barrido se ajustan a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
- 15 2. La película de la Reivindicación 1 en la que la composición polimérica comprende un copolímero de etileno y un comonómero de alfa olefina, en la que el comonómero de alfa olefina comprende 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos.
- 20 3. La película de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente un impacto de Spencer mayor que aproximadamente 0,35 J como se determina de acuerdo con la norma ASTM D3420; una tasa de transmisión de oxígeno menor o igual que aproximadamente 15,7 cm³-micrómetro/645 cm²/día como se determina de acuerdo con la norma ASTM D3985; un módulo secante en dirección transversal al 1% mayor que aproximadamente 1172 MPa como se determina de acuerdo con la norma ASTM D882; o un módulo secante en la dirección de la máquina al 1% mayor que aproximadamente 896 MPa como se determina de acuerdo con la norma ASTM D882.
- 25 4. La película de la Reivindicación 1 en la que la composición polimérica tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol.
5. La película de la Reivindicación 1 en la que la composición polimérica es bimodal.
6. La película de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección transversal mayor o igual que aproximadamente 85 g como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1922.
- 30 7. La película de la Reivindicación 1 en la que la composición polimérica tiene un valor "eta cero" menor que aproximadamente 4×10^5 Pa.s cuando los datos de la viscosidad compleja dinámica frente a la frecuencia de barrido se ajustan a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
8. La película de la Reivindicación 1 en la que la composición polimérica tiene un valor "tau eta" menor que aproximadamente 5 s cuando los datos de la viscosidad compleja dinámica frente a la frecuencia de barrido se ajustan a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
- 35 9. La película de la Reivindicación 1 que comprende adicionalmente un impacto de caída de dardo mayor que aproximadamente 200 g como se determina de acuerdo con la norma ASTM D1709, Método A.
10. La película de la Reivindicación 1, en la que la composición comprende un etileno de mayor peso molecular/componente copolímero (HMW) de 1-olefina y un etileno de menor peso molecular/componente copolímero (LMW) de 1-olefina y en la que el componente HMW tiene un PDI menor o igual que aproximadamente 5,5 y el componente LMW tiene un PDI menor o igual que aproximadamente 10.
- 40 11. La película de la Reivindicación 1, en la que la película tiene un espesor de aproximadamente 3 micrómetros aproximadamente 127 micrómetros.
12. La película de la Reivindicación 1, en la que la composición comprende menos de aproximadamente 1% en peso de aditivos no poliméricos.
- 45 13. La película de la Reivindicación 1, en la que la composición tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol.
14. La película de la Reivindicación 10, en la que el componente HMW tiene un PDI menor o igual que aproximadamente 4,0.
- 50 15. La película de la Reivindicación 1, en la que la composición tiene un índice de fluidez a alta carga (HLMI) de aproximadamente 1 g/10 min a 30 g/10 min.

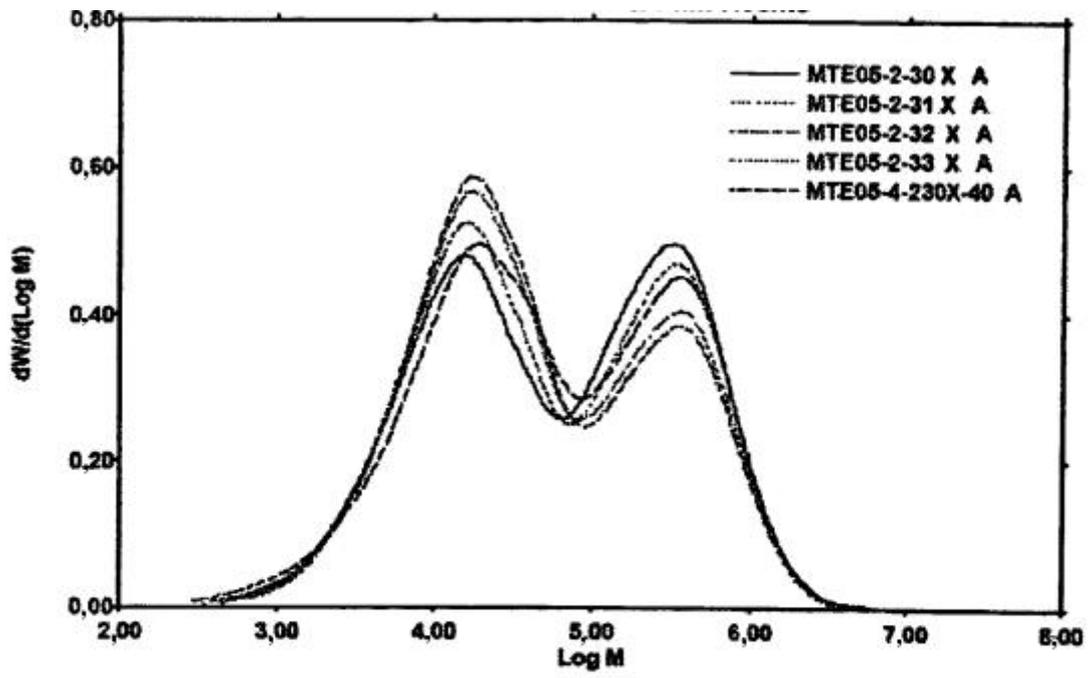


Figura 1

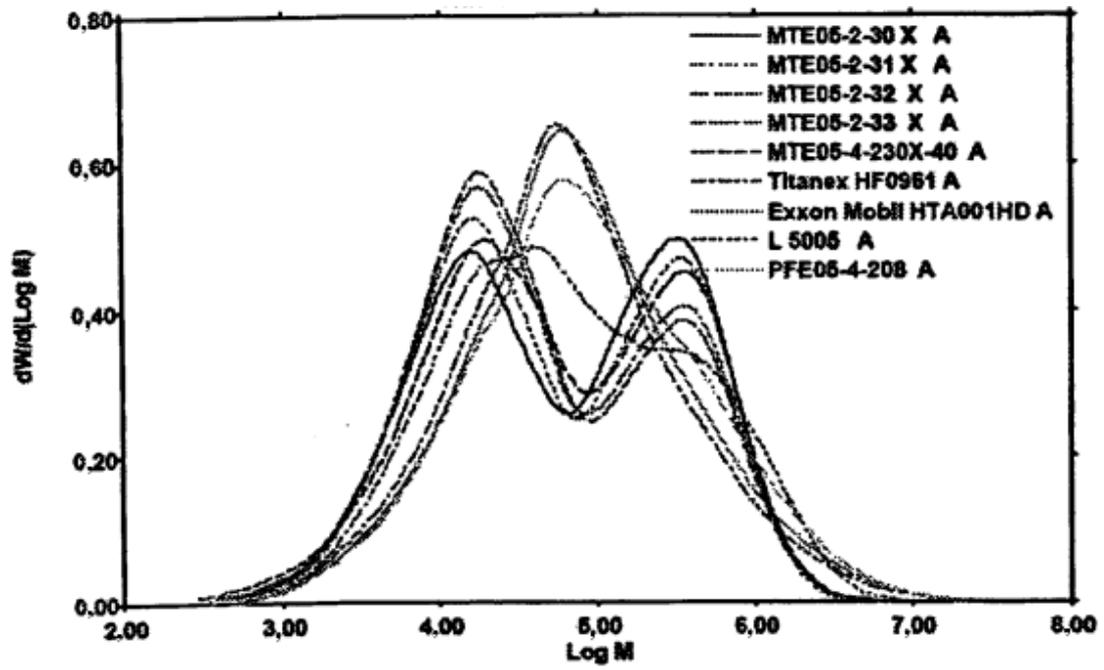


Figura 2

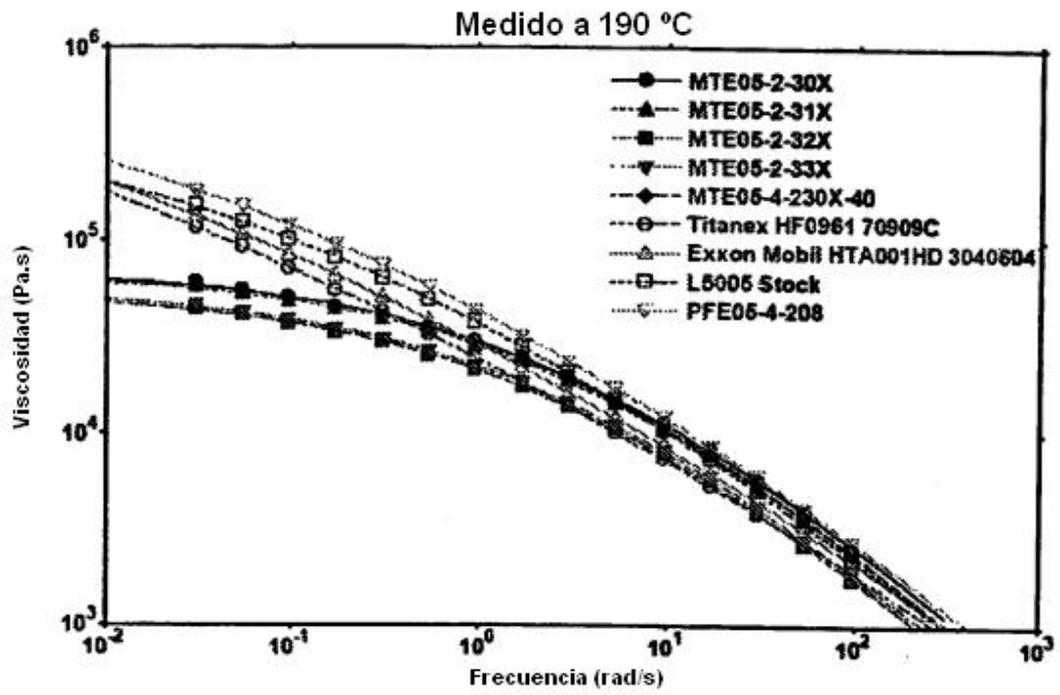


Figura 3

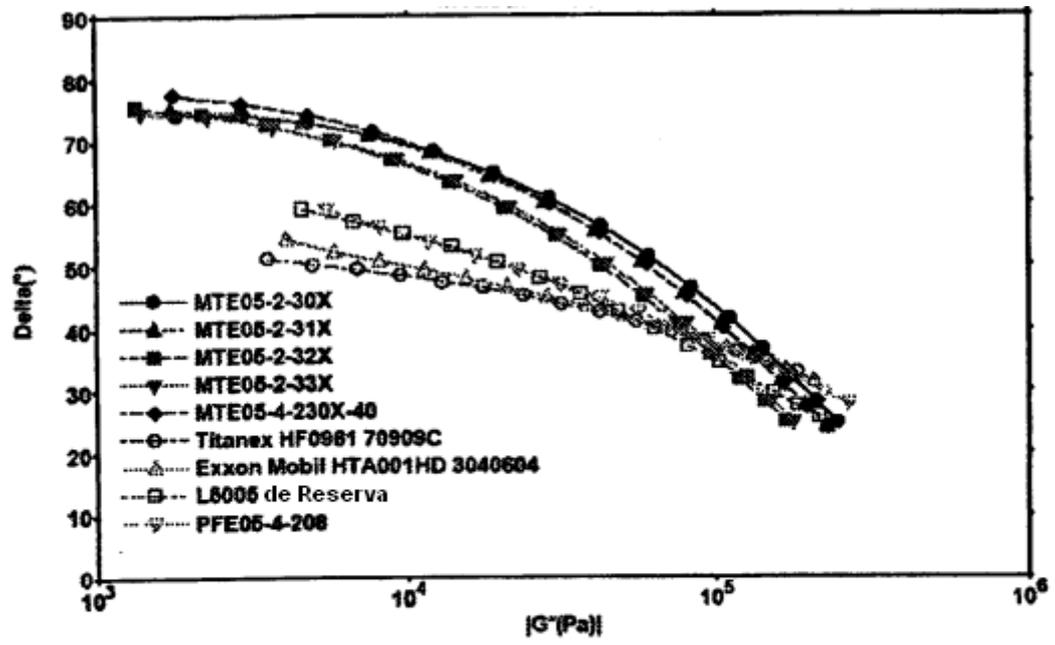


Figura 4