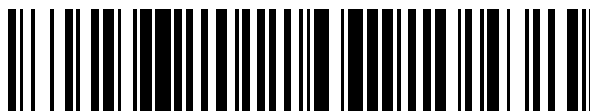


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 928**

51 Int. Cl.:

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2010** **E 10758033 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2414159**

54 Título: **Película contraíble para empaquetado que tiene excelente transparencia y tenacidad superior**

30 Prioridad:

31.03.2009 US 165065 P

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

01.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BAFNA, AUYUSH A.;
DEMIRORS, MEHMET;
YUN, XIAOBING;
WU, CHANG;
LEE, DANIELLE y
WANG, JOY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 500 928 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 contraíble para empaquetado que tiene excelente transparencia y tenacidad superior

Antecedentes de la invención

5 La alta transparencia y alta tenacidad son sumamente demandadas en aplicaciones de película contraíble para empaquetado. La transparencia proporciona propiedades estéticas, la alta tenacidad proporciona propiedades de disminución del calibre.

10 Las resinas de copolímeros de etileno y alfa-olefina o estructuras de película comprendidas de estas resinas que pueden constituir películas con propiedades de estética mejorada (óptica) y resistencia al abuso (dardo) crean valor para los usuarios finales. Los copolímeros heterogéneos de etileno y alfa-olefina tienen tanto fracciones de alta cristalinidad (cristales gruesos) como fracciones de copolímero (cristales finos).

15 Las propiedades ópticas de una película se pueden definir en términos de brillo superficial, turbidez y transparencia. La turbidez puede depender de turbidez interna (dispersión en masa) y turbidez externa (dispersión en superficie). Tanto la turbidez externa como la turbidez interna pueden ser función del contenido de fracción de alta cristalinidad y el peso molecular de la fracción de alta cristalinidad de la resina usada para preparar la película. La fracción de alta cristalinidad puede estar constituida por cristales gruesos que dispersan la luz y por tanto un aumento en el contenido de fracción de alta cristalinidad aumenta la turbidez de la película y daña sus propiedades ópticas. Disminuir el peso molecular de la fracción de alta cristalinidad puede aumentar el grosor de los cristales en la fracción de alta cristalinidad. Cuanto más gruesos son los cristales de la fracción de alta cristalinidad, peor es la óptica de la película. Por tanto serían deseables un contenido reducido y un peso molecular aumentado de la fracción de alta cristalinidad para mejorar la óptica, aunque un peso molecular demasiado alto puede causar problemas de fractura en fusión debido a la alta elasticidad del fundido. También, aumentar el peso molecular de la fracción de alta cristalinidad, para mejorar la óptica, podría dañar las propiedades de dardo de la película. Un peso molecular más alto de la fracción de copolímero es deseable para un dardo de la película más alto. Para un índice de fusión de una resina particular (MI o I₂), aumentar el peso molecular de la fracción de alta cristalinidad para mejorar la óptica, tiene que ser equilibrado disminuyendo el peso molecular de la fracción de copolímero para que el MI se mantenga constante. Esta disminución en el peso molecular del copolímero dañará las propiedades de dardo. Por lo tanto es deseable un óptimo peso molecular de la fracción de alta cristalinidad para obtener propiedades de dardo y ópticas equilibradas. Los cristales gruesos de la fracción de alta cristalinidad proporcionan resistencia a la película, mejorando sus propiedades de desgarrar. Disminuir el contenido de la fracción de alta cristalinidad para mejorar la óptica podría por lo tanto dañar el desgarrar de la película. Para conseguir un equilibrio de propiedades de desgarrar y ópticas es deseable un óptimo contenido de fracción de alta cristalinidad.

35 La turbidez superficial de la película puede depender de la distribución de pesos moleculares del copolímero de etileno y alfa-olefina. Una distribución de pesos moleculares muy ancha aumenta usualmente la elasticidad en fusión de la resina, conduciendo a fractura superficial del fundido, mientras que una distribución de pesos moleculares muy estrecha puede causar problemas de procesamiento en la boquilla, causando fractura superficial del fundido. Dado que la presencia de fractura superficial del fundido daña las propiedades ópticas de la película, también se requiere una óptima distribución de pesos moleculares para mejorar las propiedades ópticas.

40 Las propiedades de dardo de las películas pueden depender de la distribución de pesos moleculares y del contenido de fracción de copolímero. Cuanto más estrecha es la distribución de pesos moleculares y mayor el contenido de fracción de copolímero, más alto es el dardo de la película. Una distribución de pesos moleculares demasiado estrecha podría dañar las propiedades ópticas y la procesabilidad (fabricación de la película) y por tanto se requiere una distribución de pesos moleculares óptima para un equilibrio de procesabilidad, dardo y propiedades ópticas. También, un aumento en el contenido de fracción de copolímero se podría conseguir a costa de una reducción en el contenido de fracción de alta cristalinidad, y esto podría dañar el desgarrar de la película. Por lo tanto, para conseguir un buen equilibrio de procesabilidad, dardo, desgarrar y propiedades ópticas, se requiere una combinación particular de distribución de pesos moleculares y contenido de fracción de alta cristalinidad y de copolímero.

50 La presente invención es una película contraíble para empaquetado multicapas preparada a partir de una familia de resinas particular, que tiene una combinación particular de distribución de pesos moleculares y contenido de fracción de alta cristalinidad y de copolímero y peso molecular. Para una densidad e índice de fusión equivalentes, esta combinación de características de resina y estructura de película produce una película con transparencia y tenacidad mejoradas.

55 La película contraíble para empaquetado actual está hecha usualmente de LDPE de índice de fusión (MI) fraccional. Esta película tiene buenas propiedades de contracción; sin embargo, su transparencia es muy mala debido al bajo MI de la resina. Las propiedades físicas de la película contraíble actual son también bajas debido a la dureza inferior inherente de las resinas de LDPE. Aunque mezclar LLDPE en la película actual puede aumentar las propiedades físicas, la transparencia es aún mala. En otro aspecto, cargar demasiado LLDPE en la película actual también reduce negativamente la relación de contracción CD.

Emplear LLDPE de fácil procesamiento con índice de fusión fraccional preparado por catalizador de metalloceno tal como ENABLE, preparado por EXXON MOBIL, también puede producir películas de alta transparencia y alta tenacidad, sin embargo, la transparencia de esta película es aún peor que la de la película inventiva. Es deseable preparar una película contraíble mejorada que tenga tenacidad superior, así como excelente transparencia.

Coextruyendo una resina de LLDPE particular con LDPE de índice de fusión fraccional (FMI) con un LLDPE fino en la capa superficial y un LDPE grueso en la capa central, los autores de la invención han descubierto una película contraíble para empaquetado que tiene alta transparencia y altas propiedades mecánicas. La invención se refiere a una película contraíble para empaquetado preparada por un procedimiento de coextrusión por soplado múltiple. La capa superficial de la película es rica en LLDPE de MI fraccional (>70% en peso) y la capa central es rica en LDPE de FMI (>70% en peso). Las películas tienen excelentes propiedades ópticas y propiedades de tracción, impacto de dardo, perforación y desgarró mejoradas. La alta transparencia proporciona un envasado estético, que está muy demandado en el mercado. Las propiedades físicas superiores permitirán la disminución en calibre de la película.

El documento EP-A-982362 describe películas de tres capas con una capa central de LDPE. El documento WO-A-2007/061587 describe un copolímero de etileno y alfa-olefina bimodal con una pequeña cantidad de fracción de alta cristalinidad (es decir elución a temperatura más alta). Estos polímeros se pueden usar en mezclas con otro polietileno y para laminados y películas multicapas con capas de otro polietileno. El documento WO-A-99/14271 describe polietileno bimodal para películas. Las resinas se preparan por polimerización en dos reactores con catalizador de metalloceno y Ziegler. Estos polímeros se pueden usar en mezclas con otro polietileno y para laminados y películas multicapas con capas de otro polietileno, por ejemplo LDPE.

Breve compendio de la invención

En una realización, se proporciona una estructura de película multicapas según la reivindicación 1, que comprende al menos tres capas, en donde al menos una capa comprende un interpolímero de etileno y al menos una alfa-olefina, caracterizado por que el interpolímero tiene un M_v medio y una temperatura valle entre el interpolímero y la fracción de alta cristalinidad, T_{hc} , tal que el M_v medio para una fracción por encima de T_{hc} por ATREF dividido por el M_v medio del polímero entero por ATREF (M_{hc}/M_{hp}) es menor que 1,95, y en donde el interpolímero tiene un CDBI menor que 60%.

La estructura de película comprende una capa central y dos capas superficiales, en donde el interpolímero comprende las capas superficiales, y en donde el LDPE comprende la capa central, preferiblemente en donde el LDPE tiene un índice de fusión menor que 1 g/10 minutos. La capa central puede comprender además otro polímero termoplástico. Preferiblemente, el interpolímero tiene un CDBI menor que 55% y/o un M_{hc}/M_{hp} menor que aproximadamente 1,7.

Breve descripción de los dibujos

El compendio anterior, así como la siguiente descripción detallada, se entenderán mejor cuando se lean conjuntamente con los dibujos adjuntos. Debe entenderse, no obstante, que la invención no está limitada a las disposiciones e instrumentalidades precisas mostradas. Los componentes en los dibujos no están necesariamente a escala, estando puesto el énfasis por el contrario en ilustrar con claridad los principios de la presente invención. Además, en los dibujos, los números de referencia similares designan partes correspondientes en todas las diversas vistas.

La Figura 1 representa gráficamente la Distribución de Ramificación de Cadena Corta y datos de log M_v por ATREF para el Ejemplo Inventivo 1 y Ejemplo Comparativo 1.

Descripción detallada de la invención

Se consiguió un equilibrio de procesabilidad, dardo, desgarró y propiedades ópticas haciendo una combinación única de la distribución de pesos moleculares de la resina y el contenido de fracción de alta cristalinidad y de copolímero. Las características de la resina y los detalles de propiedades de la película se enumeran en la Tabla 1, Figura 1 y Tabla 2. El contenido de fracción de alta densidad fue disminuido significativamente, y el de la fracción de copolímero fue aumentado. La relación peso molecular medio en viscosidad de la fracción de alta cristalinidad a la del polímero entero fue disminuida, indicando menor peso molecular de la fracción de alta cristalinidad. La relación del peso molecular medio en viscosidad de la fracción de copolímero al del polímero entero fue aumentada, indicando mayor peso molecular de la fracción de copolímero. Estas diferencias en las características de la resina se consiguieron reduciendo la temperatura del reactor a entre 160°C y 180°C, especialmente 175°C, y reduciendo la relación molar Al/Ti de 1:1 a 5:1, especialmente 1:1 a 2,5:1.

La película preparada a partir de la resina inventiva, que tiene una combinación única de características moleculares, tuvo un dardo y óptica significativamente mejorados, sin ningún sacrificio en desgarró en la dirección de la máquina (MD) y procesabilidad.

Esta resina se puede usar para aplicaciones donde se requiere una mejora en propiedades ópticas y de dardo sin sacrificar las propiedades de desgarró de la película y la procesabilidad durante la fabricación de la película.

- Una baja temperatura del reactor es útil para estrechar la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de reactor de 175°C dio un producto con distribución de pesos moleculares estrecha sin reducir significativamente el rendimiento de producción (lb/h). Una reducción adicional significativa en temperatura podría estrechar adicionalmente la distribución de pesos moleculares pero disminuir significativamente el rendimiento y hacer también que el producto dañe la procesabilidad (fabricación de película) de la resina.
- Una baja relación Al/Ti es útil para estrechar la distribución de pesos moleculares y también para reducir la fracción de alta cristalinidad y aumentar la fracción de copolímero. Para un catalizador HEC-3 con relación 3,0 Ti/40 Mg, una relación Al/Ti de 1,5 dio un producto con distribución de pesos moleculares estrecha, menos fracción de alta cristalinidad y más fracción de copolímero sin afectar significativamente a la estabilidad en reactor.
- Preferiblemente la temperatura del reactor es de aproximadamente 160°C a aproximadamente 180°C.
- Preferiblemente la relación de aluminio a átomo de metal, preferiblemente Al/Ti, es de 1:1 a 5:1.
- El índice de fusión del polímero etilénico descrito puede ser de 0,01 a 1000 g/10 minutos, medido por ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190°C).
- Composición de las capas:
- Capa superficial (exterior e interior): resina de LLDPE o sus mezclas que comprende al menos 75% en peso de LLDPE definido en la presente memoria
- Capa central: resina de LDPE de índice de fusión (FMI) o sus mezclas que comprende al menos 75% en peso de LLDPE de FMI
- Relación de capas:
- Capa superficial: El intervalo más amplio: 20-50% en peso; Intervalo más amplio: 30-40% en peso
- Capa central: El intervalo más amplio: 80-50% en peso. Intervalo más amplio: 60-70% en peso.
- Las películas comprenden al menos tres capas.
- Las resinas se procesan por medio de una línea de soplado por coextrusión para producir películas de al menos 3 capas.
- La ranura de la boquilla y la relación de soplado son parámetros de procesamiento claves. La ranura de la boquilla es normalmente 1 mm a 2,5 mm y la relación de soplado es 2-3,5:1.
- Capa superficial: Menos que 25% en peso de LDPE podría ser mezclado en la capa superficial
- Capa central: Menos que 35% en peso de MDPE o HDPE o LLDPE podrían también ser mezclados en la capa central.
- El MI de LLDPE en la capa superficial debe ser menor que 1,5 g/10 min, preferiblemente menor que 1 g/10 min y lo más preferiblemente menor que 0,8 g/10 min.
- El MI de LDPE en la capa central debe ser menor que 1 g/10 min, preferiblemente menor que 0,8 g/10 min y lo más preferiblemente menor que 0,6 g/10 min.
- La densidad de la capa superficial debe ser menor que 0,922 g/cm³, preferiblemente menor que 0,92 g/cm³, lo más preferiblemente menor que 0,918 g/cm³.
- La densidad de la capa central debe ser de 0,915 g/cm³ a 0,93 g/cm³.
- Polímeros basados en etileno
- Se pueden preparar polímeros basados en etileno adecuados con catalizadores de Ziegler-Natta. Los ejemplos de polímeros lineales basados en etileno incluyen polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Las poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, interpolímeros de etileno/dieno, interpolímeros de etileno/α-olefina, homopolímeros de etileno, y mezclas de los mismos.
- Los polímeros basados en etileno lineales heterogéneos adecuados incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de ultra-baja densidad (ULDPE), y polietileno de muy baja densidad (VLDPE). Por ejemplo, algunos interpolímeros producidos usando un catalizador de Ziegler-Natta tienen una densidad de 0,89 a 0,94 g/cm³ y tienen un índice de fusión (I₂) de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, medido por ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190°C). Preferiblemente, el índice de fusión (I₂) puede ser de 0,1 a 50 g/10 minutos. Los polímeros basados en etileno lineales heterogéneos pueden tener una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n, de 3,5 a 5.

El polímero basado en etileno lineal puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre y cuando haya al menos 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

El polietileno de alta densidad (HDPE) puede tener una densidad en el intervalo de 0,94 a 0,97 g/cm³. El HDPE es típicamente un homopolímero de etileno o un interpolímero de etileno y bajos niveles de uno o más copolímeros de α -olefina. El HDPE contiene relativamente pocas cadenas ramificadas en relación a los diversos copolímeros de etileno y uno o más copolímeros de α -olefina. El HDPE puede estar comprendido de menos que 5% en moles de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina.

Los polímeros basados en etileno lineales tales como polietileno lineal de baja densidad y polietileno de ultra-baja densidad (ULDPE) se caracterizan por una ausencia de ramificación de cadena larga, en contraste con polímeros basados en etileno convencionales de baja cristalinidad, altamente ramificados tales como LDPE. Los polímeros basados en etileno lineales heterogéneos tales como LLDPE se pueden preparar por polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, mediante procedimientos tales como los que se describen en la patente de EE.UU. N° 4.076.698 (Anderson, et al.). Se encuentran discusiones relevantes de ambas de estas clases de materiales, y sus métodos de preparación, en la patente de EE.UU. N° 4.950.541 (Tabor, et al.). Otras patentes y publicaciones para preparar LLDPE incluyen los documentos WO 2008/0287634, US 4198315, US 5487938, EP 0891381, y US 5977251.

Un comonómero de α -olefina puede tener, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el comonómero de α -olefina puede tener 3 a 8 átomos de carbono. Comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno. Ejemplos comerciales de polímeros lineales basados en etileno que son interpolímeros incluyen ATTANE™ Copolímero de Polietileno Lineal de Ultra Baja Densidad, DOWLEX™ Resinas de Polietileno, y FLEXOMER™ Polietileno de Muy Baja Densidad, todos disponibles en The Dow Chemical Company.

En un aspecto adicional, cuando se usan en referencia a un homopolímero de etileno (esto es, un homopolímero de etileno de alta densidad que no contiene ningún comonómero y por tanto ninguna rama de cadena corta), se pueden usar los términos "polímero de etileno homogéneo" o "polímero de etileno lineal homogéneo" para describir tal polímero.

Los polímeros basados en etileno descritos en la presente memoria son polímeros de etileno relativamente inhomogéneos (o heterogéneos) que poseen ramas de cadena corta y que se caracterizan por un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI, por sus siglas en inglés) relativamente bajo. Esto es, el polímero de etileno tiene un CDBI menor que o igual a 60 por ciento, preferiblemente menor que o igual a 55 por ciento, más preferiblemente menor que o igual a 50 por ciento, pero usualmente incluye una fracción de polímero de alta densidad (cristalina) mensurable.

El CDBI se define como el tanto por ciento en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonómero dentro de 50 por ciento de la mediana de contenido de comonómero molar total, y representa una comparación de la distribución de comonómero en el polímero con la distribución de comonómero esperada para una distribución Bernoulliana. El CDBI de las poliolefinas se puede calcular convenientemente a partir de datos obtenidos de técnicas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, fraccionamiento por elución con aumento de temperatura ("TREF", por sus siglas en inglés, como describen, por ejemplo, Wild, et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441 (1982); L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance", SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, OH, 107-119 (Oct. 1-2, 1985); o en las patentes de EE.UU. Nos. 4.798.081 (Hazlitt, et al.) y 5.008.204 (Stehling). Sin embargo, la técnica de TREF no incluyen cantidades de purga en los cálculos del CDBI. Más preferiblemente, la distribución de comonómeros del polímero se determina usando análisis ¹³C NMR de acuerdo con técnicas descritas, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. C. Randall en Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317.

La presencia de ramificación de cadena larga se puede determinar en los polímeros de etileno usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR, por sus siglas en inglés) de ¹³C, y se cuantifica usando el método descrito por Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, V. 2&3, 285-297). Hay otras técnicas conocidas útiles para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo interpolímeros de etileno/1-octeno. Dos de tales métodos son la cromatografía de permeación sobre gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación sobre gel acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G. H. y Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949), y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) 103-112.

Los términos "heterogéneo" y "ramificado heterogéneamente" significan que el polímero de etileno puede ser caracterizado como una mezcla de moléculas de interpolímero que tienen diversas relaciones molares de etileno a comonómero. Están disponibles polímeros de etileno ramificados heterogéneamente en The Dow Chemical

Company como DOWLEX™, polietileno lineal de baja densidad, y como ATTANE™, resinas de polietileno de ultrabaja densidad. Los polímeros etilénicos lineales ramificados heterogéneamente se pueden preparar por polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina opcionales en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, mediante procedimientos tales como los que se describen en la patente de EE.UU. N° 4.076.698 (Anderson, et al.). Los polímeros etilénicos lineales ramificados heterogéneamente se caracterizan típicamente por tener distribuciones de pesos moleculares, Mw/Mn, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 y, como tales son distintos de polímeros de etileno sustancialmente lineales y polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados con respecto tanto a distribución composicional de ramificación de cadena corta como a distribución de pesos moleculares.

10 Polímeros basados en etileno altamente ramificados de cadena larga

Los polímeros basados en etileno altamente ramificados de cadena larga, tales como polietileno de baja densidad (LDPE), que pueden ser mezclados con los nuevos polímeros de etileno heterogéneos de la presente memoria, se pueden preparar usando un procedimiento de alta presión que usa química de radicales libres para polimerizar monómero de etileno. La densidad típica de los polímeros de LDPE es de 0,91 a 0,94 g/cm³. El polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión (I₂) de 0,01 a 150 g/10 minutos. Los polímeros basados en etileno altamente ramificados de cadena larga tales como LDPE también pueden ser denominados polímeros de etileno de alta presión, lo que significa que el polímero es parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 89,63 MPa (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.599.392 (McKinney, et al.)). El procedimiento crea un polímero con ramas significativas, incluyendo ramas de cadena larga.

Los polímeros basados en etileno altamente ramificados de cadena larga son típicamente homopolímeros de etileno; sin embargo, el polímero puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre y cuando haya al menos 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

Los comonómeros que se pueden usar para formar polímero basado en etileno altamente ramificado incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α -olefina, que tienen típicamente no más que 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 10 átomos de carbono; o como alternativa, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Como alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos C₃-C₈ α , β -insaturados, en particular derivados de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico de los ácidos carboxílicos C₃-C₈ α , β -insaturados, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₁₅ insaturados, en particular éster de alcanos C₁-C₆, o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico, y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Procedimiento

Para producir el polímero basado en etileno de la invención, se puede usar un procedimiento de polimerización en fase de disolución. Típicamente tal procedimiento se produce en un reactor bien agitado tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a temperatura de 150 a 300°C, preferiblemente de 160 a 180°C, y a presiones de 206,84 kPa a 6,89 MPa (30 a 1000 psi), preferiblemente de 206,84 kPa a 5,17 MPa (30 a 750 psi). El tiempo de residencia en tal procedimiento es de 2 a 20 minutos, preferiblemente de 10 a 20 minutos. Etileno, disolvente, catalizador, y opcionalmente uno o más comonómeros son alimentados continuamente al reactor. Los catalizadores ilustrativos en estas realizaciones incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de Ziegler-Natta. Disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles en el mercado bajo el nombre ISOPAR E (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas). La mezcla resultante de polímero basado en etileno y disolvente es retirada después del reactor y el polímero es aislado. El disolvente es recuperado típicamente por medio de una unidad de recuperación del disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor y líquido, y es reciclado después de vuelta al sistema de polimerización.

Para producir el polímero basado en etileno altamente ramificado de cadena larga, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciada por radicales libres, de alta presión. Se conocen dos tipos de procedimientos de polimerización iniciada por radicales libres de alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o ambos. En el segundo tipo, se usa como reactor un tubo forrado, que tiene una o más zonas de reacción. Longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3000 metros, preferiblemente de 1000 a 2000 metros. El comienzo de una zona de reacción para cada tipo de reactor es definido por la inyección lateral de cada iniciador de la reacción, etileno, telómero, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Un procedimiento de alta presión puede

ser llevado a cabo en reactores de autoclave o tubulares o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

El catalizador o iniciador es inyectado antes de la zona de reacción donde se va a inducir la polimerización por radicales libres. En procedimientos de otra realización, el polímero basado en etileno puede ser alimentado al sistema de reacción en la parte frontal del sistema reactor y no formarse dentro del sistema en sí. La terminación de la actividad catalítica puede ser conseguida por una combinación de temperaturas de reactor altas para la parte de polimerización por radicales libres de la reacción o alimentando iniciador al reactor disuelto en una mezcla de un disolvente polar tal como isopropanol, agua, o disolventes de iniciador convencionales tales como alcanos ramificados o no ramificados.

Los procedimientos de las realizaciones pueden incluir un bucle de reciclado del proceso para mejorar la eficacia de conversión. En procedimientos de algunas realizaciones, el bucle de reciclado puede ser tratado para neutralizar residuos o subproductos del ciclo de reacción previo que puedan inhibir la polimerización del polímero basado en etileno o bien el polímero basado en etileno altamente ramificado de cadena larga, o inhibir la reacción que forma el polímero etilénico descrito. En procedimientos de algunas realizaciones, se añade monómero fresco a esta corriente.

El etileno usado para la producción de polímeros basados en etileno o polímero basado en etileno altamente ramificado de cadena larga puede ser etileno purificado, que se obtiene retirando los componentes polares de una corriente de reciclado de bucle o usando una configuración de sistema de reacción tal que sólo se usa etileno fresco para preparar los polímeros basados en etileno. No es típico que se requiera etileno purificado para preparar polímero basado en etileno altamente ramificado de cadena larga. En tales casos se puede usar etileno del bucle de reciclado.

Se usan típicamente agentes de transferencia de cadenas o telógenos (CTA, por sus siglas en inglés) para controlar el índice de fusión en un procedimiento de polimerización por radicales libres. La transferencia de cadenas implica la terminación de cadenas poliméricas en crecimiento, limitando así el peso molecular último del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadenas son típicamente donadores de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena polimérica en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena. Para polimerización por radicales libres de alta presión, estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, tales como hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, aldehídos, cetonas o alcoholes. Los CTAs típicos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, propionaldehído, ISOPAR (ExxonMobil Chemical Co.), e isopropanol. La cantidad de CTAs para usar en el procedimiento es 0,03 a 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

El índice de fusión (MI o I_2) de un polímero, que está relacionado inversamente con el peso molecular, es controlado manipulando la concentración del agente de transferencia de cadenas. Para polimerización por radicales libres, después de la donación de un átomo de hidrógeno, el CTA forma un radical que puede reaccionar con los monómeros, o con oligómeros o polímeros ya formados, para iniciar una nueva cadena de polímero. Esto significa que cualesquiera grupos funcionales presentes en los agentes de transferencia de cadenas serán introducidos en las cadenas poliméricas. Un gran número de CTAs, por ejemplo, propileno y 1-buteno, que tienen un enlace olefínicamente insaturado, también pueden ser incorporados en la cadena polimérica en sí mismos, por medio de una reacción de copolimerización. Los polímeros producidos en presencia de agentes de transferencia de cadenas son modificados en varias propiedades físicas tales como procesabilidad, propiedades ópticas tales como turbidez y transparencia, densidad, rigidez, punto de cedencia, estiramiento de película y resistencia al desgarro.

El hidrógeno ha mostrado ser un agente de transferencia de cadenas para polimerización por radicales libres de alta presión y en la producción del polímero basado en etileno de alta cristalinidad. El control del peso molecular hecho en las zonas de reacción para los procedimientos descritos puede ser llevado a cabo alimentando hidrógeno a las zonas de reacción donde se inyecta catalizador o iniciador. El control del índice de fusión del producto final sería llevado a cabo alimentando agentes de transferencia de cadenas a las zonas de reacción donde tiene lugar la polimerización por radicales libres. La alimentación de los agentes de transferencia de cadenas por radicales libres podría ser llevada a cabo por inyección directa en las zonas de reacción o alimentándolos a la parte frontal del reactor. En procedimientos de algunas realizaciones, puede ser necesario retirar exceso de agente de transferencia de cadenas (CTA, por sus siglas en inglés) de la corriente de reciclado o limitar la inyección para impedir la acumulación de un exceso de CTA en el extremo frontal del procedimiento.

Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente para producir polímeros basados en etileno son oxígeno, que es utilizable en reactores tubulares en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,005% en peso respecto al peso de monómero polimerizable, y peróxidos. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. Estos iniciadores de peroxi orgánico se usan en cantidades convencionales de entre 0,005 y 0,2% en peso respecto al peso de monómeros polimerizables.

El iniciador de peróxido puede ser, por ejemplo, un peróxido orgánico. Los peróxidos orgánicos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres, y peroxicetales.

Los peróxidos cíclicos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano. Tales peróxidos cíclicos, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo el nombre registrado TRIGONOX 301 (Akzo Nobel; Arnhem, Países Bajos). Los peróxidos de diacilo ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo). Tales peróxidos de diacilo, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo el nombre registrado TRIGONOX 36 (Akzo Nobel). Los peróxidos de dialquilo ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano; 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexino-3; peróxido de di-terc-amilo; peróxido de di-terc-butilo; y peróxido de terc-butil-cumilo. Tales peróxidos de dialquilo, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX 101, TRIGONOX 145, TRIGONOX 201, TRIGONOX B, y TRIGONOX T (Akzo Nobel). Los hidroperóxidos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, hidroperóxido de terc-amilo; e hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo. Tales hidroperóxidos, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX TAMP, y TRIGONOX TMBH (Akzo Nobel). Los peroxycarbonatos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo; carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo; y carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo. Tales peroxycarbonatos, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX 117, TRIGONOX 131, y TRIGONOX BPIC (Akzo Nobel). Los peroxidicarbonatos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, peroxidicarbonatos de di(2-etilhexilo); y peroxidicarbonatos de di-sec-butilo. Tales peroxidicarbonatos, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX EHP y TRIGONOX SBP (Akzo Nobel). Los peroxiésteres ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo; peroxineodecanoato de terc-amilo; peroxipivalato de terc-amilo; peroxibenzoato de terc-amilo; peroxiacetato de terc-amilo; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de terc-butilo; peroxineoheptanoato de terc-butilo; peroxipivalato de terc-butilo; peroxidietilacetato de terc-butilo; peroxiisobutirato de terc-butilo; peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo; peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo; peroxineodecanoato de cumilo; peroxibenzoato de terc-butilo; y peroxiacetato de terc-butilo. Tales disolventes de peroxiésteres, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX 121; TRIGONOX 123; TRIGONOX 125; TRIGONOX 127; TRIGONOX 133; TRIGONOX 141; TRIGONOX 21; TRIGONOX 23; TRIGONOX 257; TRIGONOX 25; TRIGONOX 27; TRIGONOX 41; TRIGONOX 421; TRIGONOX 423; TRIGONOX 425; TRIGONOX 42; TRIGONOX 99; TRIGONOX C; y TRIGONOX F (Akzo Nobel). Los peroxicetales ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; y 2,2-di(terc-butilperoxi)butano. Tales peroxicetales, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados TRIGONOX 122, TRIGONOX 22, TRIGONOX 29, y TRIGONOX D (Akzo Nobel). El sistema iniciador de radicales libres puede incluir, por ejemplo, una mezcla o combinación de cualesquiera de los iniciadores de peróxido mencionados anteriormente. El iniciador de peróxido puede comprender menos que 60 por ciento en peso del sistema iniciador de radicales libres.

El sistema iniciador de radicales libres incluye además al menos un disolvente hidrocarbonado. El disolvente hidrocarbonado puede ser, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado C₅ a C₃₀. Los disolventes hidrocarbonados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, disolventes minerales, disolventes parafínicos normales, disolventes isoparafínicos, disolventes cíclicos, y similares. Los disolventes hidrocarbonados se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-dodecano, iso-dodecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano), y otros disolventes isoparafínicos. Los disolventes hidrocarbonados ilustrativos tales como disolventes isoparafínicos, por ejemplo, están disponibles en el mercado bajo los nombres registrados ISOPAR C, ISOPAR E, y ISOPAR H (ExxonMobil Chemical Co.). El disolvente hidrocarbonado puede comprender menos que 99 por ciento en peso del sistema iniciador de radicales libres.

Los catalizadores adecuados para uso en procedimientos de realizaciones incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que sea adaptado para preparar polímeros de la composición o tipo deseados, bien los polímeros basados en etileno o bien los polímeros basados en etileno altamente ramificados de cadena larga. Se pueden emplear catalizadores heterogéneos. En procedimientos de algunas realizaciones, se pueden usar catalizadores heterogéneos, incluyendo las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, especialmente haluros de metales del Grupo 4 soportados en haluros de metales del Grupo 2 o haluros mixtos y alcóxidos y los bien conocidos catalizadores basados en cromo o vanadio. En procedimientos de algunas realizaciones, los catalizadores para uso pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo metálico relativamente puro, especialmente compuestos o complejos basados en metales seleccionados de los Grupos 3-10 o la serie lantánida. Si se usa más que un catalizador en un sistema, se prefiere que cualquier catalizador empleado no afecte perjudicialmente de manera significativa al rendimiento de otro catalizador bajo las condiciones de polimerización. Deseablemente, ningún catalizador es reducido en su actividad en más que 25 por ciento, más preferiblemente en más que 10 por ciento, bajo las condiciones de la polimerización.

En procedimientos de realizaciones que emplean un catalizador de complejo metálico, tal catalizador puede ser activado para formar una composición catalítica activa por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Cocatalizadores adecuados para uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilaluminóxano, así como compuestos no coordinantes formadores de iones, inertes, compatibles. El llamado metilaluminóxano modificado (MMAO) o el trietilaluminio (TEA) es también adecuado para el uso como cocatalizador. Una técnica para preparar tal aluminóxano modificado se describe en la patente de EE.UU. N° 5.041.584 (Crapo, et al.). Los aluminóxanos

también se pueden preparar como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.542.199 (Lai, et al.); 4.544.762 (Kaminsky, et al.); 5.015.749 (Schmidt, et al.); y 5.041.585 (Deavenport, et al.).

En procedimientos de algunas realizaciones, también se pueden incluir auxiliares de procesamiento, tales como plastificantes, en el producto polimérico de las realizaciones. Estos auxiliares incluyen, pero no se limitan a, los ftalatos, tales como el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de refinado de petróleo, y resinas líquidas obtenidas de materias primas de rosina o petróleo. Clases ilustrativas de aceites útiles como auxiliares de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.).

En procedimientos de algunas realizaciones, los polímeros etilénicos de las realizaciones se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión. En procedimientos de otras realizaciones, otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de fuego, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición polimérica etilénica de las realizaciones puede comprender, por ejemplo, menos que 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, en base al peso del polímero etilénico de las realizaciones.

El polímero etilénico de las realizaciones puede ser además compuesto. En composiciones poliméricas etilénicas de algunas realizaciones, uno o más antioxidantes pueden ser compuestos adicionalmente en el polímero, y el polímero compuesto ser peletizado. El polímero etilénico compuesto puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero etilénico compuesto puede comprender de 200 a 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por un millón de partes del polímero. Además, el polímero etilénico compuesto puede comprender de 800 a 1200 partes de un antioxidante basado en fosfito por un millón de partes del polímero. El polímero etilénico compuesto descrito puede comprender además de 300 a 1250 partes de estearato de calcio por un millón de partes del polímero.

Agentes reticuladores

Se han descrito algunos agentes reticuladores adecuados en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001); Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2ª edición, Interscience Publishers (1968); y Daniel Seern, "Organic Peroxides," Vol. 1, Wiley-Interscience, (1970), todos los cuales se incorporan en la presente memoria por referencia.

Ejemplos no limitantes de agentes reticuladores adecuados incluyen peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción aldehído-amina, ureas sustituidas, guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, azufre; imidazoles; silanos y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de agentes reticuladores de peróxido orgánico adecuados incluyen peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, peróxidos de diacilo, peroxicetales, peróxidos cíclicos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo, t-butilisopropiliden-peroxibenceno, 1,1-di-t-butil-peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano o una combinación de los mismos. En una realización, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo. Se describen enseñanzas adicionales con respecto a agentes reticuladores de peróxido orgánico en C. P. Park, "Polyolefin Foam", Capítulo 9 del Handbook of Polymer Foams and Technology, editado por D. Klemperer y K. C. Frisch, Hanser Publishers, páginas 198-204, Munich (1991), que se incorpora en la presente memoria por referencia.

Ejemplos no limitantes de agentes reticuladores de azida adecuados incluyen azidoformatos, tales como tetrametilenbis(azidoformato); poliazidas aromáticas, tales como diazida de 4,4'-difenilmetano; y sulfonazidas, tales como p,p'-oxibis(bencenosulfonilazida). La descripción de agentes reticuladores de azida se puede encontrar en las patentes de EE.UU. Nos. 3.284.421 y 3.297.674, las cuales se incorporan en la presente memoria por referencia.

La poli(sulfonilazida) es cualquier compuesto que tiene al menos dos grupos sulfonilazida (es decir, $-\text{SO}_2\text{N}_3$) que son reactivos hacia el interpolímero de etileno/ α -olefina descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, las poli(sulfonilazidas) tienen una estructura de X-R-X, en donde cada X es $-\text{SO}_2\text{N}_3$ y R representa un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilétero o que contiene silicio, no sustituido o sustituido de manera inerte. En algunas realizaciones, el grupo R tiene suficientes átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente de carbono, para separar los grupos sulfonilazida suficientemente para permitir una reacción fácil entre el interpolímero de etileno/ α -olefina y los grupos sulfonilazida. En otras realizaciones, el grupo R tiene al menos 1, al menos 2, o al menos 3 átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente de carbono, entre los grupos sulfonilazida. La expresión "sustituido de manera inerte" se refiere a sustitución con átomos o grupos que no interfieren de manera indeseable con la(s) reacción(es) deseada(s) o las propiedades deseadas de los polímeros reticulados resultantes. Tales grupos

incluyen flúor, éteres alifáticos o aromáticos, siloxanos y similares. Ejemplos no limitantes de estructuras adecuadas de R incluyen arilo, alquilo, alcarilo, arilalquilo, silanilo, heterociclilo, y otros grupos inertes. En algunas realizaciones, el grupo R incluye al menos un grupo arilo entre los grupos sulfonilo. En otras realizaciones, el grupo R incluye al menos dos grupos arilo (tal como cuando R es éter 4,4' difenílico o 4,4'-bifenilo). Cuando R es un grupo arilo, se prefiere que el grupo tenga más de un anillo, como en el caso de las naftalen-bis(sulfonilazidas). En algunas realizaciones, las poli(sulfonilazidas) incluyen 1,5-pentan-bis(sulfonilazida), 1,8-octan-bis(sulfonilazida), 1,10-decan-bis(sulfonilazida), 1,10-octadecan-bis(sulfonilazida), 1-octil-2,4,6-bencen-tris(sulfonilazida), (4,4'-difeniléter)-bis(sulfonilazida), 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano, 2,7-naftalen-bis(sulfonilazida) y sulfonilazidas mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados que contienen una media de 1 a 8 átomos de cloro y de aproximadamente 2 a 5 grupos sulfonilazida por molécula, y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, las poli(sulfonilazidas) incluyen oxi-bis(4-sulfonil-azidobenceno), 2,7-naftalen-bis(sulfonilazida), 4,4'-bis(sulfonilazido)bifenilo, 4,4'-difeniléter-bis(sulfonilazida) y bis(4-sulfonil-azidofenil)metano, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de productos de reacción aldehído-amina adecuados incluyen formaldehído-amoniaco, formaldehído-cloruro de etilo-amoniaco, acetaldehído-amoniaco, formaldehído-anilina, butiraldehído-anilina, heptaldehído-anilina, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de ureas sustituidas adecuadas incluyen trimetiltiurea, dietiltiurea, dibutiltiurea, tripentiltiurea, 1,3-bis(2-benzotiazolilmercaptopetil)urea, N,N-difeniltiurea, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de guanidinas sustituidas adecuadas incluyen difenilguanidina, di-o-tolilguanidina, ftalato de difenilguanidina, la sal de di-o-tolilguanidina de borato de dicatcol, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de xantatos sustituidos adecuados incluyen etilxantato de cinc, isopropilxantato de sodio, disulfuro butilxántico, isopropilxantato de potasio, butilxantato de cinc, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de ditiocarbamatos adecuados incluyen dimetil-ditiocarbamato de cobre, dimetil-ditiocarbamato de cinc, dietil-ditiocarbamato de telurio, dicitclohexil-ditiocarbamato de cadmio, dimetil-ditiocarbamato de plomo, dietil-ditiocarbamato de plomo, dibutil-ditiocarbamato de selenio, pentametilen-ditiocarbamato de cinc, dodecil-ditiocarbamato de cinc, isopropiloctil-ditiocarbamato de cinc, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de tiazoles adecuados incluyen 2-mercaptobenzotiazol, mercaptotiazolilmercaptopuro de cinc, sulfuro de 2-benzotiazolil-N,N-dietiltiocarbamilo, 2,2'-ditiobis(benzotiazol), y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de imidazoles adecuados incluyen 2-mercaptoimidazolina, 2-mercapto-4,4,6-trimetildihidropirimidina, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de sulfenamidas adecuadas incluyen N-t-butil-2-benzotiazol-, N-ciclohexilbenzotiazol-, N,N-diisopropilbenzotiazol-, N-(2,6-dimetilmorfolino)-2-benzotiazol-, N,N-dietilbenzotiazol-sulfenamida, y combinaciones de los mismos.

Ejemplos no limitantes de tiuramidisulfuros adecuados incluyen N,N'-dietil-, tetrabutil-, N,N'-diisopropildioctil-, tetrametil-, N,N'-dicitclohexil-, N,N'-tetraurilitiuramidisulfuro, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, los agentes reticuladores son silanos. Se puede usar cualquier silano que pueda injertarse eficazmente a y/o reticular el interpolímero de etileno/α-olefina o la mezcla polimérica descritos en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de agentes reticuladores de silano adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, tal como un grupo vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o gamma-(met)acriloxialilo, y un grupo hidrolizable, tal como un grupo hidrocarbilo, hidrocarbonilo e hidrocarbiloamino. Ejemplos no limitantes de grupos hidrolizables adecuados incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi y alquil- o arilamino. En otras realizaciones, los silanos son los alcoxisilanos insaturados que pueden ser injertados sobre el interpolímero. Algunos de estos silanos y sus métodos de preparación se describen de manera más completa en la patente de EE.UU. Nº 5.266.627, que se incorpora en la presente memoria por referencia. En realizaciones adicionales, los agentes reticuladores de silano son viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, 3-metacriloloxipropiltrimetoxisilano, y combinaciones de los mismos.

La cantidad del agente reticulador de silano puede variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza del interpolímero de etileno/α-olefina o la mezcla polimérica, el silano empleado, las condiciones del procesamiento, la cantidad de iniciador de injerto, la aplicación final, y otros factores. Cuando se usa viniltrimetoxisilano (VTMOS), la cantidad de VTMOS es generalmente al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso, al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso, o al menos aproximadamente 1 por ciento en peso, en base al peso combinado del agente reticulador de silano y el interpolímero o la mezcla polimérica.

Usos

El polímero etilénico de las realizaciones se puede emplear en diversos procedimientos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa

de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapas preparada por procedimientos de revestimiento por colado, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico de las realizaciones incluyen mezclas con otros polímeros naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticuladores, agentes soplantes y plastificantes.

El polímero etilénico de las realizaciones se puede usar en la producción de fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero de las realizaciones o mezclas del mismo incluyen fibras discontinuas, de estopa, multicomponentes, con núcleo/envoltura, retorcidas y de monofilamentos. Los procedimientos de formación de fibras adecuados incluyen técnicas de hilado y soplado en fusión, descritas en las patentes de EE.UU. Nos. 4.340.563 (Appel, et al.), 4.663.220 (Wisneski, et al.), 4.668.566 (Nohr, et al.), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas por gel descritas en la patente de EE.UU. N° 4.413.110 (Kavesh, et al.), telas tejidas y no tejidas, descritas en la patente de EE.UU. N° 3.485.706 (May), o estructuras hechas a partir de tales fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nilón o algodón, artículos termoformados, formas extruidas, incluyendo extrusiones y coextrusiones de perfiles, artículos calandrados, e hilos o fibras estirados, retorcidos o rizados.

El polímero etilénico de las realizaciones se puede usar en diversas películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas contraíbles de transparencia, películas contraíbles para empaquetado, películas estiradas coladas, películas de ensilado, películas protectoras estiradas, sellantes, películas para bolsas con pie, películas para recubrimientos, y láminas traseras de pañales.

El polímero etilénico de las realizaciones es también útil en otras aplicaciones de uso final directo. El polímero etilénico de las realizaciones es útil para operaciones de revestimiento de alambres o cables, en extrusión de láminas para operaciones de conformado a vacío y artículos moldeados por conformación, incluyendo el uso de moldeo por inyección, procedimientos de moldeo por soplado o procedimientos de rotomoldeo. Las composiciones que comprenden el polímero etilénico de las realizaciones también pueden ser conformadas en artículos fabricados usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otras aplicaciones adecuadas para el polímero etilénico de las realizaciones incluyen películas y fibras; artículos de tacto suave, tales como mangos de cepillos de dientes y mangos de enseres; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo los adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos y forros de zapatos); piezas y perfiles interiores del automóvil; artículos de espuma (tanto de células abiertas como cerradas); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos, tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico y otros polímeros olefinicos; textiles revestidos; mangueras; tuberías; burletes para ventanas; forros de sombreros; revestimiento de suelos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de fluidez crítica, para lubricantes.

Se puede realizar un tratamiento adicional del polímero etilénico de las realizaciones para aplicar el polímero etilénico de las realizaciones a otros usos finales. Por ejemplo, también se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que comprenden los mismos. También se pueden formar espumas espumadas que comprenden el polímero etilénico de las realizaciones, como se describe en la publicación PCT N° 2005/021622 (Strandburg, et al.). El polímero etilénico de las realizaciones también se puede reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, u otra técnica de reticulación. El polímero etilénico de las realizaciones también puede ser modificado químicamente, tal como por injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH) u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

Se pueden añadir aditivos y adyuvantes al polímero etilénico de las realizaciones después de la formación. Los aditivos adecuados incluyen agentes de relleno, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre o red de acero y cordón de nilón o poliéster, nanopartículas, arcillas, etc.; agentes mejoradores de la pegajosidad, aceites diluyentes, incluyendo aceites paraafinicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se preparan o pueden ser preparados según los métodos de las realizaciones.

Se pueden realizar combinaciones y mezclas del polímero etilénico de las realizaciones con otras poliolefinas. Polímeros adecuados para mezclar con el polímero etilénico de las realizaciones incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Polímeros ilustrativos para mezclar incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado en impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, como copolímeros aleatorios de etileno/propileno), diversos tipos de polietileno, incluyendo LPDE de radicales libres, de alta presión, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de reactores múltiples ("en mezclas en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 6.545.088 (Kolthammer, et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer, et al.); 5.869.575 (Kolthammer, et al.); y 6.448.341 (Kolthammer, et al.)), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado en impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Polímeros

homogéneos tales como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros basados en etileno y basados en propileno (por ejemplo, polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY™ Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero etilénico de las realizaciones.

- 5 Las combinaciones o mezclas del polímero etilénico de las realizaciones pueden incluir mezclas con poliolefinas termoplásticas (TPO), mezclas con elastómeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) y mezclas con polímeros estirénicos. Las mezclas de TPE y TPV se pueden preparar combinando los polímeros etilénicos de las realizaciones, incluyendo los derivados funcionalizados o insaturados de los mismos, con un caucho opcional, incluyendo copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques de SBS, y
- 10 opcionalmente un agente de reticulación o vulcanizante. Las mezclas TPO se preparan generalmente mezclando los polímeros de las realizaciones con una poliolefina, y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanizante. Las mezclas anteriores se pueden usar para formar un objeto moldeado y opcionalmente reticular el artículo moldeado resultante. Se ha descrito previamente un procedimiento similar que usa diferentes componentes en la patente de EE.UU. N° 6.797.779 (Ajbani, et al.).

15 Definiciones

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 20 Los términos "mezcla" o "mezcla polimérica", como se emplean en la presente memoria, significan una mezcla física íntima (esto es, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede ser o no de fases separadas. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia de transmisión electrónica, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede ser efectuada mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macroscópico (por ejemplo, mezclando en estado fundido resinas o
- 25 combinaciones) o al nivel microscópico (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "lineal" se refiere a polímeros donde a la cadena polimérica principal del polímero le faltan ramificaciones de cadena larga mensurables o demostrables, por ejemplo, el polímero está sustituido con una media de menos que 0,01 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos.

- 30 El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero es como se define. El término "polímero de etileno/ α -olefina" es indicativo de interpolímeros como se describen.

- 35 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros, empleado usualmente para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que contiene más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

- 40 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un interpolímero que comprende más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina.

La expresión "polímero etilénico" se refiere a un polímero que resulta de la unión de un polímero basado en etileno y al menos un polímero basado en etileno altamente ramificado con cadena largas.

45 Métodos de ensayo

Densidad

- La densidad (g/cm^3) se mide según ASTM-D 792-03, Método B, en isopropanol. Se miden muestras dentro de 1 hora de moldeo después de acondicionar en el baño de isopropanol a 23°C, durante 8 min, para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Se moldean por compresión las muestras según ASTM D-4703-00 Anexo A, con un
- 50 periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y con una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. Se enfría la muestra a 45°C en la prensa con enfriamiento continuo hasta que está "fría al tacto".

Índice de fusión

El índice de fusión, o I_2 , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos. I_{10} se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos.

Cristalinidad por DSC

- 5 La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) se puede usar para medir la conducta de fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se usa, por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un autocargador de muestras. Durante la prueba se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona como masa fundida a una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría al aire después hasta la temperatura ambiente (~25°C). Una muestra de 3-10 mg, de 6 mm de diámetro, se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una cubeta de aluminio ligero (50 mg, aprox.) y se cierra herméticamente. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

- 15 La conducta térmica de la muestra se determina subiendo y bajando una rampa de temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperaturas. Primero se calienta la muestra rápidamente a 180°C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de retirar su historia térmica. Después se enfría la muestra a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene isotérmica a -40°C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la masa fundida. Los valores determinados son temperatura de fusión pico (T_m), temperatura de cristalización pico (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para muestras de polietileno usando:

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

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

Cromatografía de permeabilidad en gel (GPC)

- 30 El sistema GPC consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, MA) 150C de alta temperatura (otros instrumentos de GPC de alta temperatura adecuados incluyen el Modelo 210 y Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, UK)) equipado con un refractómetro diferencial integrado (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos, de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, y un viscosímetro de disoluciones de 4 capilares Viscotek (Houston, TX) 150R. Un GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "3D-GPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o bien el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. La toma de datos se realiza usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros y de 30 cm de largo, o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm con relleno de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). Se hace funcionar el compartimiento del carrusel a 140°C y se hace funcionar el compartimiento de la columna a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se purgan con nitrógeno. Se agitan suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

- 50 La columna del GPC se calibra antes de ejecutar los Ejemplos ejecutando veintidós patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas cóctel. Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 de gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 de gramos por mol. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno son convertidos en M_w de polietileno usando la fórmula Mark-Houwink K y valores α (denominados a veces α) mencionados más adelante para poliestireno y polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC también se obtiene independientemente el peso molecular medio ponderal absoluto (" $M_{w, Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca, a partir de patrones de polietileno estrechos adecuados usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones de polietileno lineal estrechos pueden ser obtenidos de Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Partes Nos. PL2650-0101 y PL2650-0102).

- 5 La estrategia sistemática para la determinación de compensaciones multidetector se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados de log (M_w y viscosidad intrínseca) del triple detector a partir de patrón de poliestireno ancho Dow 1683 (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna con patrones estrechos a partir de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de pesos moleculares, que representan la determinación de las compensaciones de volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. De manera general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben ser determinadas a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro puede ser llevada a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como los Materiales de Referencia Estándar (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de concentración sobre el peso molecular).

25 Fraccionamiento Analítico por Elución con Aumento de la Temperatura (ATREF)

- La Fracción de Alta Densidad (tanto por ciento) se mide por análisis con fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (ATREF). El análisis ATREF se realiza según el método descrito en la patente de EE.UU. N° 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, I. R.; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, *Journal of Polymer Science*, 20, 441-455 (1982). La composición a ser analizada se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. Después se genera una curva de cromatograma ATREF eluyendo la muestra de polímero cristalizada desde la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente eluyente (triclorobenceno) de 20 a 120°C a una velocidad de 1,5°C/min. El peso molecular medio en viscosidad (M_v) del polímero eluyente se mide y reporta. Una representación gráfica ATREF tiene la representación de la distribución de ramificación de cadena corta (SCBD) y una representación del peso molecular. La representación de SCBD tiene 3 picos, uno para la fracción de alta cristalinidad (típicamente por encima de 90°C), uno para la fracción de copolímero (típicamente entre 30-90°C) y uno para la fracción de purga (típicamente por debajo de 30°C). La curva también tiene un valle entre la fracción de copolímero y la de alta cristalinidad. T_{hc} es la temperatura más baja en este valle. La fracción en % de alta densidad (HD) es el área bajo la curva por encima de T_{hc} . M_v es el peso molecular medio en viscosidad de ATREF. M_{hc} es el M_v medio para la fracción por encima de T_{hc} . M_c es el M_v medio de copolímero entre 60-90°C. M_p es el M_v medio del polímero entero.

Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura Rápido (F-TREF)

- 45 La TREF rápida se puede realizar con un instrumento Crystex de Polymer ChAR (Valencia, España) en ortodiclorobenceno (ODCB) con detector de infrarrojos IR-4 en modo composicional (Polymer ChAR, España) y detector de dispersión de la luz (LS) (Precision Detector Inc., Amherst, MA).

- Cuando se ensaya F-TREF, se añaden 120 mg de la muestra a un recipiente reactor Crystex con 40 ml de ODCB mantenido a 160°C durante 60 minutos con agitación mecánica para conseguir la disolución de la muestra. La muestra se carga en la columna TREF. Después la disolución de muestra se enfría en dos etapas: (1) de 160°C a 100°C a 40°C/minuto, y (2) el proceso de cristalización del polímero empieza de 100°C a 30°C a 0,4°C/minuto. Después, la disolución de la muestra es mantenida isotérmicamente a 30°C durante 30 minutos. El procedimiento de elución con aumento de temperatura empieza de 30°C a 160°C a 1,5°C/minuto con un caudal de 0,6 ml/minuto. El volumen de carga de muestra es 0,8 ml. El peso molecular (M_w) de la muestra se calcula como la relación de la señal LS a 15° o 90° sobre la señal del sensor medidor del detector IR-4. La constante de calibración LS-MW se obtiene usando el servicio nacional de patrones de polietileno SRM 1484a. La temperatura de elución se reporta como la temperatura real de la estufa. El volumen de retardo en tubos entre el TREF y el detector se representa en la temperatura de elución TREF reportada.

Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura Preparativo (P-TREF)

El método de fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura (TREF) se puede usar para fraccionar de manera preparativa los polímeros (P-TREF) y se deriva de Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), incluyendo dimensiones de columna, disolvente, flujo y programa de temperatura. Se usa un detector de absorbancia de infrarrojos (IR) para hacer un seguimiento de la elución del polímero de la columna. También se usan baños líquidos independientes programados en temperatura - uno para la carga de la columna y uno para la elución de la columna.

Las muestras se preparan por disolución en triclorobenceno (TCB) que contiene aproximadamente 0,5% de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol a 160°C con una barra de agitación magnética que proporciona agitación. La carga de muestra es aproximadamente 150 mg por columna. Después de cargar a 125°C, la columna y muestra se enfrían hasta 25°C a lo largo de aproximadamente 72 horas. La muestra y columna enfriadas son transferidas después al segundo baño programable en temperatura, y son equilibradas a 25°C con un flujo de TCB constante de 4 ml/minuto. Se inicia un programa de temperatura lineal para elevar la temperatura aproximadamente 0,33°C/minuto, alcanzando una temperatura máxima de 102°C en aproximadamente 4 horas.

Las fracciones se recogen manualmente colocando una botella de recogida en la salida del detector IR. En base a análisis ATREF anteriores, se recoge la primera fracción de 56 a 60°C. Fracciones pequeñas posteriores, llamadas subfracciones, se recogen cada 4°C hasta 92°C, y después cada 2°C hasta 102°C. Las subfracciones son referidas por el punto medio de temperatura de elución a la que se recoge la subfracción.

Las subfracciones a menudo se agregan en fracciones más grandes por intervalos de temperatura de punto medio para realizar el ensayo. Las fracciones pueden ser combinadas además en fracciones más grandes para fines de ensayo.

Se determina una temperatura de elución de media en peso para cada fracción en base a la media del intervalo de temperaturas de elución para cada subfracción y el peso de la subfracción frente al peso total de la muestra. La temperatura media en peso se define como:

$$T_w = \frac{\sum T(f) * A(f)}{\sum A(f)} ,$$

donde $T(f)$ es la temperatura de punto medio de una rodaja estrecha o segmento y $A(f)$ es el área del segmento, proporcional a la cantidad de polímero, en el segmento.

Los datos son almacenados digitalmente y procesados usando una hoja de cálculo EXCEL (Microsoft Corp.; Redmond, WA). La representación TREF, temperaturas pico máximas, porcentajes en peso de fracciones, y temperaturas medias en peso de fracciones se calcularon con el programa de la hoja de cálculo.

La turbidez se determina según ASTM-D 1003.

El brillo a 45° se determina según ASTM-D 2457.

La resistencia al desgarro de Elmendorf se mide según ASTM-D 1922.

La resistencia al impacto de dardo se mide según ASTM-D 1709-04, Método A.

Contenido de monómero por ^{13}C NMR

Es bien conocido usar métodos espectroscópicos de NMR para determinar la composición del polímero. ASTM D 5017-96, J. C. Randall et al., en "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247, J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, Ch. 9, y J. C. Randall en "Polymer Sequence Determination", Academic Press, Nueva York (1977) proporcionan métodos generales de análisis de polímeros por espectroscopía NMR.

Medida del contenido de gel

Cuando el interpolímero de etileno, bien solo o bien contenido en una composición, está al menos parcialmente reticulado, el grado de reticulación se puede medir disolviendo la composición en un disolvente durante un tiempo especificado, y calculando el porcentaje de gel o componente no extraíble. El porcentaje de gel generalmente aumenta al aumentar los niveles de reticulación. Para artículos curados acordes con la invención, el contenido en porcentaje de gel está deseablemente en el intervalo de al menos aproximadamente 5 a 100 por ciento, medido según ASTM D-2765.

- Ensayo de tracción: ASTM D882

- Ensayo de perforación: El mismo que ASTM D 5748 pero cambiando el diámetro de la sonda de 1,90 cm (0,75 pulgadas) a 1,27 cm (0,5 pulgadas)

Contracción:

El % de contracción a una temperatura dada se ensayó según el siguiente método:

- 5 % de contracción $= (L1 - L2) / L1$, donde

L1: longitud de la muestra, que es un espécimen de 5 cm x 5 cm antes de ponerlo en una estufa

L2: longitud de la muestra después de mantenerla durante 10 minutos en una estufa caliente a una temperatura dada.

Ejemplos

- 10 Preparación de polímeros basados en etileno

Catalizador multiconstituyente

- 15 Un sistema catalítico multiconstituyente ilustrativo incluye una composición catalítica de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador es un catalizador de Ziegler-Natta de titanio soportado en $MgCl_2$ caracterizado por una relación molar Mg:Ti de 40:1,0. El cocatalizador es un trietilaluminio. El procatalizador puede tener una relación Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, preferiblemente 3,0:40. Los componentes del procatalizador y cocatalizador pueden ser puestos en contacto antes de entrar en el reactor o bien en el reactor. El procatalizador puede ser, por ejemplo, cualquier otro catalizador de Ziegler Natta basado en titanio. La relación molar Al:Ti de componente de cocatalizador a componente de procatalizador puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1.

- 20 Descripción general del sistema catalítico multiconstituyente

El sistema catalítico multiconstituyente, como se emplea en la presente memoria, se refiere a una composición catalítica de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador puede comprender, por ejemplo, el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilaluminio, y un alcóxido de titanio.

- 25 Los precursores del procatalizador de polimerización de olefinas comprenden el producto que resulta de combinar:

(A) un haluro de magnesio preparado poniendo en contacto:

- 30 (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburos representado por la fórmula general $R''Mg \cdot xAIR_3$ en donde cada R'' y R' son grupos alquilo;
- (2) al menos una fuente de haluro no metálico o metálico bajo condiciones tales que la temperatura de reacción no excede de aproximadamente 60°C, preferiblemente no excede de aproximadamente 40°C, y lo más preferiblemente no excede de aproximadamente 35°C;

(B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula $Tm(OR)_y X_{y-x}$ en donde Tm es un metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

- 35 (C) una fuente de haluro adicional si está presente una cantidad insuficiente de componente (A-2) para proporcionar la relación X:Mg del exceso deseado;

- 40 Compuestos de metales de transición particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetracloruro de circonio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxivanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

Otros compuestos de titanio adecuados que se pueden emplear como componente de metal de transición en la presente memoria incluyen los complejos y/o compuestos de titanio que resultan de hacer reaccionar:

- 45 (A) al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula $Ti(OR)_x X_{4-x}$, en donde cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de 1 a aproximadamente 10, lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4; con

(B) al menos un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo aromático.

Los componentes del procatalizador anteriores se combinan en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas como las mencionadas previamente.

El producto de reacción procatalítico anterior se prepara preferiblemente en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de componentes catalíticos son preferiblemente tales que cuando los componentes esenciales del producto de reacción catalítico se combinan, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. A modo de ejemplo de diluyentes orgánicos inertes adecuados se pueden mencionar etano, propano, isobutano, n-butano licuados, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o insaturados tales como queroseno, naftas, etc., especialmente cuando están liberados de cualesquiera compuestos olefínicos y otras impurezas, y especialmente los que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente -50°C a aproximadamente 200°C. La mezcla de los componentes del procatalizador para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se prepara ventajosamente en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de aproximadamente -100°C a aproximadamente 200°C, preferiblemente de aproximadamente -20°C a aproximadamente 100°C, a condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de tal modo que la temperatura de reacción no exceda de aproximadamente 60°C. En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburos de componentes insolubles en hidrocarburos del producto de reacción.

La composición del procatalizador sirve como componente de una composición catalítica de Ziegler-Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea preferiblemente en una relación molar basada en titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1, pero más preferiblemente en una relación molar de 1:1 a 5:1.

Ejemplo Inventivo 1

El Ejemplo Inventivo 1 se hace según los siguientes procedimientos: Se prepara un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado usando un sistema catalítico multiconstituyente, como se describe anteriormente en la presente memoria, adecuado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina, p.ej. 1-octeno, en dos reactores esféricos adiabáticos, conectados entre sí en serie, operando bajo una condición de disolución. El monómero de etileno, comonómero de 1-octeno e hidrógeno fueron combinados con un disolvente, p.ej. Isopar® E, disponible en el mercado en ExxonMobil. Las corrientes de alimentación se purifican de impurezas polares tales como agua, monóxido de carbono, compuestos sulfurosos, y compuestos insaturados tales como acetileno, y se enfrían hasta 13°C antes de entrar en el reactor. La mayoría (85-90%) de la reacción ocurre en el primer reactor esférico que es de 3,048 metros (10 pies) de diámetro. La mezcla se consigue por circulación de la disolución de polímero/catalizador/cocatalizador/disolvente/etileno/co-monómero/hidrógeno con un agitador equipado con cuchillas mezcladoras. La alimentación (etileno/comonómero/disolvente/hidrógeno) entra en el reactor por el fondo y el catalizador/cocatalizador entra en el reactor independientemente de la alimentación y también por el fondo. La temperatura del primer reactor es aproximadamente 175°C, y la presión del reactor es aproximadamente 3,45 MPa (500 psi). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta hasta 202°C, ocurriendo aproximadamente 10-15% de la reacción restante, y sin corrientes adicionales añadidas. La relación molar Al/Ti de alimentación de catalizador/co-catalizador se ajusta a 1,5. El tiempo de residencia medio en el reactor es aproximadamente 8 minutos por reactor esférico antes de la terminación post-reactor mediante un fluido especialmente diseñado para ese fin. Después de que la disolución del polímero abandona el reactor, el disolvente con monómero de etileno y comonómero de 1-octeno no convertidos es retirado de la disolución del polímero por medio de un sistema desvolatilizador de dos fases, y es después reciclado. La corriente reciclada se purifica antes de entrar en el reactor de nuevo. El fundido del polímero se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para peletización bajo el agua. Los gránulos son transferidos a cribas clasificadoras para retirar partículas sobre- e infradimensionadas. Los gránulos acabados son transferidos después a vagones de raíles. Las propiedades del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se enumeran en la Tabla 1. La Figura 1 es un ATREF del Ejemplo Inventivo 1.

El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado es procesado adicionalmente mediante un procedimiento de extrusión de película por soplado en una línea Gloucester con una boquilla Sano de 15,24 cm (6 pulgadas) de diámetro. La boquilla tiene una ranura de 1,78 mm (70 miles). La película es soplada con una relación de soplado de aproximadamente 2,5 y una altura de la línea de escarcha de aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas). La anchura extendida en plano ("layflat") de la película es aproximadamente 59,7 cm (23,5 pulgadas), mientras que el grosor de las películas es aproximadamente 0,05 mm (2 miles). El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado es extruido en estado fundido a través de una boquilla circular anular. El fundido caliente emerge de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo es expandido mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la lámina hasta un estado sólido. El tubo de película es aplastado después dentro de una estructura de rodillos con forma de V y es prensado en el extremo de la estructura para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también estiran la película separándola de la boquilla. El tubo es cortado y enrollado como una película de capa única sobre un rodillo. Las propiedades de la película inventiva 1 se enumeran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 1

El Ejemplo Comparativo 1, un polietileno lineal de baja densidad, se prepara a 190°C de temperatura de reactor y una relación Al/Ti de 3,5:1. Todas las otras condiciones son las mismas que en el Ejemplo Inventivo 1. Las propiedades del Ejemplo Comparativo 1 se enumeran en la Tabla 1. La Figura 1 es un ATREF del Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo Comparativo 1 se procesa por medio de un procedimiento de extrusión de película soplada, como el descrito anteriormente. El Ejemplo Comparativo 1 es extruido en estado fundido a través de una boquilla circular anular. El fundido caliente emerge de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo es expandido mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la lámina hasta un estado sólido. El tubo de película es aplastado después dentro de una estructura de rodillos con forma de V y es sujetado en el extremo de la estructura para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también estiran la película separándola de la boquilla. El tubo es cortado y enrollado como una película de capa única sobre un rodillo. Las propiedades de la película comparativa 1 se enumeran en la Tabla 2.

Figuras y Tablas

Tabla 1: Producción de resina y datos de caracterización para el Ejemplo Inventivo 1 y Comparativo 1.

Descripción	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1
MI de la resina (g/10 minutos)	0,80	0,80
Densidad de la resina (g/cm ³)	0,917	0,917
Catalizador	HEC-3	HEC-3
Ti/40Mg	3	3
Al/Ti	1,5	3,5
Rx. Temp (°C)	175	190
M _{hc}	103.000	143.000
M _c	64.234	54.815
M _{hp}	76.542	71.007
M _{hc} /M _{hp}	1,35	2,01
M _c /M _{hp}	0,84	0,77
% de Fracción HD - ATREF	10,6	15,4

T_{hc}, temperatura más baja en el valle entre la fracción de copolímero y de alta cristalinidad

M_v, peso molecular medio en viscosidad por ATREF

M_{hc}, M_v medio para la fracción por encima de T_{hc} por ATREF

M_c, M_v medio para el copolímero entre 60-90°C - ATREF

M_{hp}, M_v medio del polímero entero por ATREF

% de fracción HD, área bajo la curva por encima de T_{hc}

Tabla 2: Propiedades de películas preparadas a partir del Ejemplo Inventivo 1 y Ejemplo Comparativo 1.

Descripción		Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1
Grosor diana	miles	2	2
Dardo A	g	724	533

Descripción		Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1
Brillo a 45°		91	70
Turbidez	%	5,6	10,6
Desgarro MD normalizado	g/μm (g/mil)	477	469

XUS 61530.01: LLDPE de etileno/octeno preparado por un procedimiento en disolución.

I2 = 0,5 g/10 min. Densidad = 0,917 g/cm³. Esta resina se prepara de una manera similar a la del Ejemplo 1 descrito anteriormente, pero haciendo un peso molecular más alto (índice de fusión más bajo) controlando la temperatura y/o el hidrógeno en el reactor, como es bien sabido por los expertos en la técnica de la polimerización.

- 5 XUS 61530.02: LLDPE de etileno/octeno preparado por un procedimiento en disolución. I2 = 0,8 g/10 min. Densidad = 0,917 g/cm³ (Ejemplo Inventivo 1 descrito anteriormente).

LDPE 132I: resina LDPE.

I2 = 0,22 g/10 min. Densidad = 0,920 g/cm³; disponible en Dow Chemical

- 10 ENABLE™ 2705: LLDPE de fácil procesamiento disponible en EXXONMOBIL. I2 = 0,5 g/10 min. Densidad = 0,927 g/cm³;

DOWLEX 2045G: LLDPE de etileno/octeno preparado por un procedimiento en disolución y catalizador Z-N convencional. I2 = 1 g/10 min. Densidad = 0,92 g/cm³, disponible en Dow Chemical

Condición de fabricación:

- Serie 1 (las propiedades de película se muestran en la Tabla 3)

- 15 Ejemplo Comparativo 4: película de 45 micrómetros hecha de 100% de XUS.61530.01

Ejemplo Comparativo 2: película contraíble para empaquetado típica de 100 micrómetros adquirida en el mercado

Ejemplo Comparativo 3: película de 100 micrómetros hecha de ENABLE 2705 mezclado con 30% en peso de LDPE 132I de Dow.

- 20 Ejemplo Inventivo 3: película de 100 micrómetros hecha de XUS.61530.01/LDPE 132I/ XUS.61530.01, la relación de capas es 1/3/1

Ejemplo Comparativo 4: La película se prepara en una línea de soplado Reifenhäuser

Temperatura de fusión: 220°C

Relación de soplado: 2,2/1

Ranura de la boquilla: 2,59

- 25 El Ejemplo Comparativo 2 es una película contraíble típica preparada a partir de LDPE de FMI adquirido en el mercado como estándar de referencia. No está disponible ninguna condición de fabricación.

Ejemplo Comparativo 3: La película se prepara en una línea de soplado Reifenhäuser

Temperatura de fusión: 210°C

Relación de soplado: 3/1

- 30 Ranura de la boquilla: 2,2

Relación de capas: N/D, película monocapa

Ejemplo Inventivo 3: La película se prepara en una línea de soplado Reifenhäuser

Temperatura de fusión: 210°C

Relación de soplado: 3/1

- 35 Ranura de la boquilla: 2,59 mm

Relación de capas: 1/3/1

- Serie 2 (las propiedades de película se muestran en la Tabla 3)

Ejemplo Comparativo 5: película de 45 micrómetros hecha de DOWLEX

2045G/LDPE132I/DOWLEX 2045G, la relación de capas es 1/3/1

- 5 Ejemplo Inventivo 2: película de 45 micrómetros hecha de XUS.61530.02/LDPE 132I/ XUS.61530.02, la relación de capas es 1/3/1

Ejemplo Comparativo 5: La película se prepara en una línea de soplado Reifenhauser

Temperatura de fusión: 220°C

Relación de soplado: 2,9/1

- 10 Ranura de la boquilla: 1,8 mm

Relación de capas: 1/3/1

Ejemplo Inventivo 2: La película se prepara en una línea de soplado Reifenhauser

Temperatura de fusión: 210°C

Relación de soplado: 2,9/1

- 15 Ranura de la boquilla: 1,8 mm

Relación de capas: 1/3/1

Tabla 3: Propiedades de la película inventiva (100 micrómetros)

Muestras	Turbidez, %	Brillo a 45°	Resistencia a la tracción, MPa (MD/CD)	Resistencia al desgarro, N (MD)	Dardo (tipo B), g	Perforación, N	Contracción a 130°C (MD/CD)
Ejemplo Comparativo 4 (45 micrómetros)	11,2	55	62/53	5,7	748	56	ND
Ejemplo Comparativo 2 (100 micrómetros)	26	45	26/25	3,9	Ensayo imposible a peso mínimo	47	73/15
Ejemplo Comparativo 3 (100 micrómetros)	16,3	43	35/34	3,44	Ensayo imposible a peso mínimo	79	79/20
Ejemplo Inventivo 3 (100 micrómetros)	11,3	63	29/36	7,88	663	84	68/12

- 20 Los resultados en la Tabla 3 muestran que la película inventiva entrega la mejor transparencia. La transparencia para la película inventiva de 100 micrómetros es mucho mejor que la de las películas comparativas de 100 micrómetros (2-3), e incluso comparable a la película comparativa 4 de 45 micrómetros. La película inventiva también proporciona mejores propiedades físicas globales que las muestras comparativas. El rendimiento de contracción es también bueno, y puede ser optimizado adicionalmente mediante la disminución de la ranura de la boquilla.

Tabla 4: Propiedades de la película inventiva (40 micrómetros)

Muestras	Turbidez, %	Brillo a 45°	Resistencia a la tracción, MPa (MD/CD)	Resistencia al desgarro, N (MD)	Dardo (tipo B), g	Perforación, N	Contracción a 130°C (MD/CD)
Ejemplo Comparativo 5 (40 micrómetros)	12,8	54,7	34,6/30,2	8,4	173	42,5	78,3/9,2
Ejemplo Inventivo 2 (40 micrómetros)	5,41	69,6	33,5/33,3	3,6	286	46,4	80,1/10

Los resultados en la Tabla 4 muestran que usar LLDPE de Ziegler-Natta convencional en una capa superficial no puede proporcionar una película de alta transparencia.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de película multicapas que comprende al menos tres capas, en donde al menos una capa comprende un interpolímero de etileno y al menos una alfa-olefina, **caracterizada por que** el interpolímero tiene un M_v medio (peso molecular medio en viscosidad por ATREF; análisis por fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura analítica) y una temperatura más baja en el valle entre la fracción de copolímero y de alta cristalinidad T_{hc} , de tal modo que el M_v medio para una fracción por encima de T_{hc} por ATREF dividido por el M_v medio del polímero entero por ATREF (M_{hc}/M_{hp}) es menor que 1,95, y en donde el interpolímero tiene un CDBI (índice de amplitud de la distribución de la composición), menor que 60%, que se define como el tanto por ciento en peso de las moléculas de polímero que tienen un contenido de comonómero dentro de 50 por ciento de la mediana del contenido de comonómero molar total; en donde la estructura de película comprende una capa central y dos capas superficiales, en donde las capas superficiales comprenden el interpolímero, y en donde la capa central comprende LDPE; y en donde el LDPE tiene un índice de fusión menor que 1 g/10 minutos (medido por ASTM D 1238).
2. La estructura de película de la reivindicación 1, en donde cada capa superficial comprende además otro polímero termoplástico.
3. La estructura de película de la reivindicación 1, en donde dicho interpolímero tiene un CDBI menor que 55%.
4. La estructura de película de la reivindicación 1, en donde dicho interpolímero tiene un M_{hc}/M_{hp} menor que 1,7.

Figura 1

