

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 815**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2007 E 12163433 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2495276**

54 Título: **Película de polietileno con propiedades mecánicas y de barrera mejoradas y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**28.06.2006 US 427019**

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

**15.10.2014**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)**

**10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 507 815 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Película de polietileno con propiedades mecánicas y de barrera mejoradas y procedimiento para su producción

### Campo de la invención

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

### Antecedentes de la invención

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

15 Las películas de PE se fabrican en diversas calidades que se diferencian usualmente en la densidad del polímero, de tal modo que las películas de PE pueden ser designadas, por ejemplo, como polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE), en donde cada intervalo de densidades tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular. Por ejemplo, se puede usar una película de HDPE en aplicaciones de envasado, que requieren propiedades de impacto superiores. El HDPE es un tipo de PE compuesto principalmente de cadenas hidrocarbonadas lineales, largas, y el polímero resultante es fuertemente empaquetado y cristalino. El HDPE en relación con otras películas de PE es notable por su tenacidad, rigidez, resistencia a la tracción incrementada, resistencia a la abrasión, estabilidad y resistencia química.

20 A pesar de los muchos atributos positivos del HDPE, el producto de película es permeable a gases tales como oxígeno o dióxido de carbono. Por tanto, sería deseable desarrollar un producto de película de HDPE que exhiba una combinación de buenas propiedades mecánicas tales como una alta resistencia al impacto o la tracción y buenas propiedades de barrera tales como una baja tasa de transmisión de vapor de oxígeno.

25 El documento US 2003/0148119 describe una película de poliolefina resistente al aceite que usa polipropileno de alto contenido isotáctico.

30 La patente de EE.UU. 6.340.532 describe películas encogibles fabricadas a partir de una resina de polietileno lineal de baja densidad pseudohomogéneo. El documento europeo EP-A-0686497 describe películas que tienen propiedades sellantes y envases que contienen las mismas. La solicitud de patente internacional WO 99/16799 describe copolímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha que contienen ramificación de cadena larga, y un procedimiento para formar los mismos.

35 El documento EP-0562493 describe una película para envasado de alimentos encogible biaxialmente por calor que comprende una mezcla de tres componentes. El documento EP-A-0374783 describe una película de terpolímero de polietileno de muy baja densidad encogible por calor. El documento GB-A-2025839 describe películas laminadas orientadas y tubos de envasado preparados a partir de las mismas.

### Compendio de la invención

Según la invención se proporciona una película de polietileno que comprende una composición polimérica que tiene:

- 40 (a) un valor "a" mayor que aproximadamente 0,45;
- (b) un valor "eta cero" menor que aproximadamente  $4 \times 10^5$  Pa.s; y
- (c) un valor "tau eta" menor que aproximadamente 5 s,

45 cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$  y en donde la película muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad igual a o menor que aproximadamente 0,85 g-mil/100 pulg. cuad./día determinado de acuerdo con ASTM F 1249 y un impacto de caída de dardo de energía total igual a o mayor que aproximadamente 0,61 J (0,45 ft.lbf) determinado de acuerdo con ASTM D4272 cuando se realiza sobre un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles), en donde la composición del polímero tiene una densidad igual a o mayor que 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

Se establecen realizaciones adicionales de la invención en las reivindicaciones 2 a 15.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de la distribución de pesos moleculares de las cinco resinas experimentales del Ejemplo 1.

5 La Figura 2 es una representación gráfica de la distribución de pesos moleculares para todas las resinas del Ejemplo 1.

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

La Figura 4 es una representación gráfica del ángulo de fase en función del módulo complejo para las resinas del Ejemplo 1.

### Descripción detallada de la invención

10 Se describen en la presente memoria composiciones de polietileno (PE), películas de PE, y métodos para preparar las mismas. Tales métodos comprenden preparar una composición de PE y formar la composición en una película. La composición de PE puede comprender una resina base de PE y opcionalmente aditivos o modificadores. En un aspecto, la composición de PE comprende una resina de PE multimodal y la película preparada a partir de la misma muestra propiedades mecánicas y de barrera mejoradas, definidas en la reivindicación 1.

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

25 Las curvas de distribución de pesos moleculares para los componentes individuales pueden ser superpuestas sobre un diagrama común para formar la curva de distribución de pesos moleculares para la resina polimérica como un todo. Tras tal superposición, la curva resultante para la resina polimérica como un todo puede ser multimodal o mostrar  $n$  picos distintos correspondientes a  $n$  componentes del polímero de distribuciones de pesos moleculares diferentes. Por ejemplo, un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que muestra un solo pico se puede denominar polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que muestra dos picos distintos se puede denominar polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que muestra tres picos distintos se puede denominar polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de pesos moleculares que muestran más que un pico se pueden denominar colectivamente polímeros o resinas multimodales. Además, los picos distintos pueden corresponder a componentes que exhiben características distintas. Por ejemplo, una resina polimérica bimodal puede mostrar dos picos distintos correspondientes a dos componentes individuales de pesos moleculares diferentes. Dicha resina polimérica bimodal puede tener un primer componente que puede estar caracterizado generalmente como un componente polimérico de peso molecular más alto y un segundo componente que puede estar caracterizado generalmente como un componente polimérico de peso molecular más bajo. Alternativamente, la superposición de las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales puede mostrar un solo pico que está ensanchado en comparación con las curvas para los componentes individuales correspondientes a fracciones de polímero que tienen distribuciones de pesos moleculares diferentes pero solapadas. En una realización, la composición de PE multimodal comprende una resina base de PE bimodal. El resto de la discusión se centrará en composiciones de PE bimodales, con el entendimiento de que otras composiciones poliméricas, por ejemplo que tienen modalidad diferente, se pueden emplear en diversos aspectos y realizaciones, como sería evidente para un experto en la técnica.

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

50 Las composiciones de PE de esta descripción y/o la resina base de PE pueden incluir otros aditivos conocidos por los

expertos en la técnica. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizadores, nucleadores, modificadores de superficie, pigmentos, agentes deslizantes, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, auxiliares de proceso del polímero y combinaciones de los mismos. En una realización, la composición de PE comprende negro de humo. Tales aditivos se pueden usar solos o en combinación, y se pueden incluir en la composición polimérica antes, durante o después de la preparación de la composición de PE descrita en la presente memoria. En una realización, las composiciones descritas en la presente memoria comprenden menos que aproximadamente 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos. Tales aditivos se pueden añadir por técnicas conocidas, por ejemplo durante una etapa de extrusión o composición tal como durante peletización o procesamiento posterior hasta un artículo de uso final.

Las composiciones de PE multimodales descritas en la presente memoria tiene diversas propiedades y parámetros descritos en la reivindicación 1. Los métodos para la determinación de estas propiedades y parámetros son conocidos por un experto habitual en la técnica.

La distribución de pesos moleculares (MWD) de la composición de PE puede estar caracterizada por la relación del peso molecular medio ponderal al peso molecular medio numérico, que se denomina también índice de polidispersidad (PDI) o de manera más sencilla polidispersidad. El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) es la media común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculada midiendo el peso molecular de  $n$  moléculas de polímero, sumando los pesos, y dividiendo por  $n$ . El peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de una composición polimérica se calcula según la ecuación 1:

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

donde  $n_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ . Todas las medias de peso molecular se expresan en gramos por mol (g/mol). Diversos momentos de la MWD incluyen  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ , y  $M_v$ .

En una realización, la composición de PE de esta descripción tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol, alternativamente, de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol, alternativamente, de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol. En una realización, el componente HMW puede tener un PDI igual a o menor que aproximadamente 5,5, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 5,0, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 4,5, o alternativamente igual a o menor que aproximadamente 4,0. En una realización, el componente LMW puede tener un PDI igual a o menor que aproximadamente 10, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 8, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 7, o alternativamente igual a o menor que aproximadamente 6. La composición de PE resultante (es decir, incluyendo tanto el componente LMW como HMW) puede tener una MWD ancha de igual a o mayor que aproximadamente 8, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 10, o alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 12.

El índice de fusión a alta carga (HLMI) representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,21 centímetros (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando es sometida a una fuerza de 21.600 gramos a 190 °C, determinado de acuerdo con ASTM D1238. Las composiciones de PE de esta descripción pueden tener un HLMI de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 30 g/10 min, alternativamente de aproximadamente 2 g/10 min a aproximadamente 25 g/10 min, o alternativamente de aproximadamente 7 g/10 min a aproximadamente 15 g/10 min.

Las composiciones de PE de esta descripción se caracterizan además por tener una densidad igual a o mayor que aproximadamente 0,940 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 0,950 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 0,952 g/cm<sup>3</sup>. La densidad se refiere a la masa por unidad de volumen de polímero, y se puede determinar de acuerdo con ASTM D1505.

Las composiciones de PE de esta descripción se pueden caracterizar además por tener una amplitud reológica limitada. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizallamiento de tipo Newtoniano y de ley de potencia para un polímero o la dependencia de la frecuencia de la viscosidad del polímero. La amplitud reológica es una función de la distribución del tiempo de relajación de una resina polimérica, que a su vez es una función de la estructura molecular o arquitectura de la resina. Suponiendo la regla de Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular ajustando curvas de flujo generadas en experimentos de barrido de frecuencia oscilatorios, dinámicos y lineales-viscoelásticos con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa por la siguiente ecuación:

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

donde

E = viscosidad (Pa·s)

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

5 a = parámetro de amplitud reológica

$T_\xi$  = tiempo de relajación (s) [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición]

$E_o$  = viscosidad a cizallamiento cero (Pa·s) [define la meseta Newtoniana]

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

10 Para facilitar el ajuste al modelo, la constante de ley de potencia se mantiene a un valor constante. Se pueden encontrar detalles del significado e interpretación del modelo CY y parámetros derivados en: Ej. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

15 La composición de PE de esta descripción tiene un valor "eta zero" ( $E_o$ ) menor que aproximadamente  $4 \times 10^5$  Pa.s, alternativamente menor que aproximadamente  $1 \times 10^5$  Pa.s, alternativamente menor que aproximadamente  $9 \times 10^4$  Pa.s cuando la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencia son ajustados a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$ . La composición de PE de esta descripción tiene un valor "a" mayor que 0,45 cuando la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencia son ajustados a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$ . La composición de PE de esta descripción tiene un valor "tau eta" ( $T_\xi$ ) menor que aproximadamente 5 s, alternativamente menor que aproximadamente 1 s, alternativamente menor que aproximadamente 0,55 s cuando la viscosidad compleja dinámica frente al barrido de frecuencia son ajustados a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$ .

20 La composición de PE de la presente descripción puede ser formada por cualquier método de polimerización de olefinas conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros olefínicos para producir homopolímeros o copolímeros. Tales homopolímeros y copolímeros se denominan resinas, polímeros, poliolefinas, o PE. Estos podrían incluir reactores de suspensión, fase gaseosa, disolución, alta presión, tubulares o autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores de fases horizontales. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir aquellos que se pueden denominar continuos o discontinuos. Los procedimientos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar, y/o diluyente.

25 Los sistemas reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización hasta el segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero desde un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación, incluyendo, pero sin limitarse a, reactores de bucle múltiples, reactores de gas múltiples, una combinación de reactores de bucle y gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo.

35 Según un aspecto de la descripción, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle. Tales reactores son conocidos en la técnica, y pueden comprender bucles verticales u horizontales. Se puede alimentar continuamente monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucle donde se produce la polimerización. De manera general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización, y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser lanzado rápidamente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o

comonómero. Se pueden usar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, lanzamiento rápido, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o bien un hidrociclón; o separación por fuerza centrífuga.

5 Se describe un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como procedimiento de formación de partículas), que es bien conocido en la técnica, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

10 Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión son bien conocidos en la técnica, e incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir bajo condiciones en masa donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno descrita en la patente de EE.UU. No. 5.455.314.

15 Según aún otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas se conocen en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros reciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede extraer una corriente de reciclado del lecho fluidizado y ser vuelta a reciclar hacia el reactor. Simultáneamente, se puede extraer polímero producto del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa multietapas de olefinas, en el que las olefinas son polimerizadas en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

25 Según aún otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos de los cuales son conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas donde se añaden monómero fresco, iniciadores, o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido en una zona del reactor. Iniciadores, catalizadores, y/o componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. Se puede emplear calor y presión apropiadamente para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

30 Según aún otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde el monómero es puesto en contacto con la composición catalítica por agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un vehículo que comprende un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ser llevado en fase de vapor al contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización es mantenida a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Se puede emplear agitación para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

40 Los reactores de polimerización adecuados para el uso en la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes catalíticos, y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas reactores adecuados para el uso en la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio, y control de proceso.

45 Las condiciones que son controladas para la eficacia de la polimerización y para proporcionar propiedades de resina incluyen temperatura, presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Las temperaturas de polimerización adecuadas pueden ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente esta incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

50 Las presiones adecuadas también variarán según el reactor y tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,9 MPa (1000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa está usualmente en aproximadamente 1,4-3,4 MPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se ejecuta generalmente a aproximadamente 138 a 517 MPa (20.000 a 75.000 psig). Los

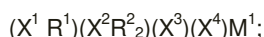
reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que ocurre a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

5 La concentración de los diversos reaccionantes puede ser controlada para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que será formado por la resina y el método de formación de ese producto determina las propiedades. Las propiedades mecánicas incluyen resistencia a la tracción, flexión, impacto, fluencia, fractura (impacto y crecimiento lento de grietas), relajación de tensión y ensayos de dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, estereorregularidad, ramificación de cadena larga y reología de fusión.

10 Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores, y donadores de electrones son importantes al producir estas propiedades de resina. Se puede usar el comonómero para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Se pueden usar cocatalizadores para alquilar, depurar venenos y controlar el peso molecular. Se pueden usar modificadores para controlar propiedades del producto y donadores de electrones para afectar a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos es minimizada porque  
15 los venenos tienen un impacto en las reacciones y propiedades del producto.

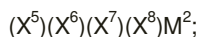
Una composición catalítica para la producción de la composición de PE puede incluir al menos dos metalocenos que se seleccionan de tal modo que los polímeros producidos a partir de los mismos tienen dos pesos moleculares marcadamente diferentes. El primer metaloceno se puede usar para producir el componente HMW, y puede ser un metaloceno de fuerte puente que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, que se puede usar para  
20 producir el componente LMW, generalmente no tiene puente y es más sensible a reactivos de terminación de cadenas, tales como hidrógeno, que el primer metaloceno. Los metalocenos pueden ser combinados con un activador, un compuesto de alquilaluminio, un monómero olefínico, y un comonómero olefínico para producir la poliolefina bimodal deseada. La actividad y la productividad del catalizador puede ser relativamente alta. Como se emplea en la presente memoria, la actividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producido por gramo de catalizador sólido cargado. Tales catalizadores se describen en  
25 la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 11/209.006, presentada el 22 de agosto de 2005 y titulada "Polymerization Catalysts And Process For Producing Bimodal Polymers In A Single Reactor," y la solicitud de patente de EE.UU. con número de serie 11/208.077, presentada el 15 de septiembre de 2005 y titulada "Polymerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor."

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



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

El segundo compuesto de metaloceno tiene la fórmula:



50 en donde  $(X^5)$  y  $(X^6)$  son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en  $(X^7)$  y  $(X^8)$  se selecciona independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alquenilo lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o grupo alquenilo está no sustituido o sustituido, teniendo cualquier sustituyente en  $(X^5)$  y  $(X^6)$  de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono;  $(X^7)$  y  $(X^8)$  son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y  $M^2$  es Zr o Hf.

En una realización de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. Según otros aspectos de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Según aún otros aspectos de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metalloceno al segundo compuesto de metalloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

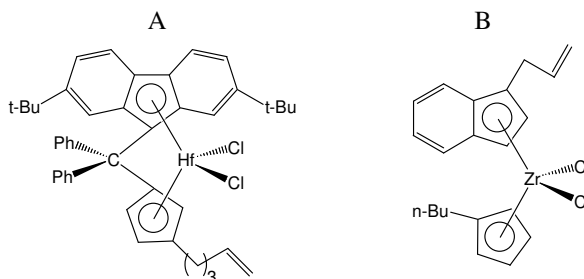
En una realización de la presente descripción, el activador puede ser un activador-soporte de óxido sólido, un óxido sólido tratado químicamente, un mineral de arcilla, una arcilla pilarizada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato de capas, un mineral de silicato no de capas, un mineral de aluminosilicato de capas, un mineral de aluminosilicato no de capas, un aluminoxano, un aluminoxano soportado, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoboro, o cualquier combinación de los mismos. Los términos “óxido sólido tratado químicamente”, “activador-soporte de óxido sólido”, “activador-soporte ácido”, “activador-soporte”, “compuesto de óxido sólido tratado”, y similares se emplean en la presente memoria para indicar un óxido inorgánico, sólido, de relativamente alta porosidad, que exhibe comportamiento de ácido de Lewis o de Brønsted, y que ha sido tratado con un componente que retira electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente que retira electrones es típicamente un compuesto que es fuente de aniones que retiran electrones. Por tanto, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al menos un compuesto que es fuente de aniones que retiran electrones. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido, ionizante. Los términos “soporte” y “activador-soporte” no se usan para implicar que estos componentes son inertes, y tales componentes no deben ser interpretados como un componente inerte de la composición catalítica.

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



en la que  $(R^3)$  es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos,  $(R^3)$  es etilo, propilo, butilo, hexilo, o isobutilo.

En una realización, los catalizadores se eligen de compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como activador-soporte y con tri-isobutilaluminio (TIBA) como cocatalizador.



La composición de PE de esta descripción se fabrica como una película. Las películas de esta descripción se pueden producir por cualquier método y bajo cualesquiera condiciones conocidas por un experto en la técnica para la producción de películas. En una realización, las composiciones poliméricas se forman en películas mediante un procedimiento de película soplada. En un procedimiento de película soplada, el plástico fundido se extruye a través de una boquilla de ranura anular, usualmente en vertical, para formar un tubo de paredes finas. Después se puede introducir aire por un agujero en el centro de la boquilla para soplar el tubo como un globo. Montado en la parte superior de la boquilla, un anillo de aire de alta velocidad sopla sobre la película caliente para enfriarla. Después, el tubo de película continúa hacia arriba, enfriándose continuamente, hasta que pasa a través de rodillos de compresión donde el tubo es aplanado para crear lo que se conoce como un tubo plano de película. Este tubo plano o colapsado es llevado después de vuelta a la torre de extrusión mediante más rodillos. En líneas de salida superiores, el aire dentro de la burbuja es también intercambiado. Esto se conoce como Enfriamiento Interno por Burbuja (IBC).

Después, la película plana es mantenida como tal o bien los bordes de la película plana son cortados para producir dos láminas de película plana y enrollados sobre bobinas. Típicamente, la relación de expansión entre la boquilla y el tubo soplado de película sería 1,5 a 4 veces el diámetro de la boquilla. La disminución entre el grosor de la pared del fundido y el grosor de la película enfriada ocurre tanto en la dirección radial como longitudinal, y es controlada fácilmente cambiando el volumen de aire dentro de la burbuja y alterando la velocidad de arrastre. Las películas formadas a partir de composiciones de PE de esta descripción pueden ser de cualquier grosor deseado por el usuario. Alternativamente, las



composiciones de PE de esta descripción se pueden formar en películas que tienen un grosor de aproximadamente 2,54 micrómetros (0,1 miles) a aproximadamente 127 micrómetros (5 miles), alternativamente de aproximadamente 5,08 micrómetros (0,2 miles) a aproximadamente 38,1 micrómetros (1,5 miles), alternativamente de aproximadamente 7,62 micrómetros (0,3 miles) a aproximadamente 25,4 micrómetros (1,0 miles).

- 5 Las películas formadas a partir de composiciones de PE de esta descripción muestran propiedades mecánicas y de barrera mejoradas definidas en la reivindicación 1.

Las películas formadas a partir de composiciones de PE de esta descripción muestran una resistencia al impacto aumentada, como indica una resistencia a la caída de dardo de energía total (TEDD) aumentada. La TEDD mide la energía de fallo total absorbida por un espécimen de película impactado por un dardo en caída bajo condiciones de ensayo especificadas. Típicamente, se deja caer un dardo de cabeza hemisférica de 38,1 mm (1,5 pulgadas) de diámetro desde 66 cm (26 pulgadas) e impacta en un espécimen de ensayo. Después de pasar a través del espécimen de ensayo, el dardo pasa a través de una trampa de velocidad hecha de un par de sensores fotoeléctricos que miden el tiempo que tarda el dardo en cubrir una distancia dada. El tiempo que tarda el dardo en pasar a través de la trampa de velocidad después de pasar a través del espécimen se denomina tiempo de caída del ensayo, mientras que el tiempo a través de la trampa de velocidad sin espécimen se llama tiempo de caída libre. La energía absorbida por el espécimen es igualada a la pérdida de energía cinética del dardo, y se determina usando la fórmula:  $E = (m/2g)[d^2(1/t_1^2 + 1/t_2^2) + (g^2/4)(t_1^2 - t_2^2)]$  donde E es la energía requerida para romper el espécimen (J), m es la masa del dardo (kg), g es la constante gravitacional (9,81 m/s<sup>2</sup>), d es la distancia entre los sensores fotoeléctricos (m), t<sub>1</sub> es el tiempo de caída libre (s), y t<sub>2</sub> es el tiempo de caída del ensayo (s). Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen una TEDD igual a o mayor que aproximadamente 0,61 J (0,45 ft.lbf), alternativamente, igual a o mayor que aproximadamente 0,95 J (0,7 ft.lbf), alternativamente, igual a o mayor que aproximadamente 1,36 J (1,0 ft.lbf) medido de acuerdo con ASTM D4272 usando un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles).

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción muestran una resistencia al impacto aumentada, como indica una resistencia a la caída de dardo aumentada. La resistencia a la caída del dardo se refiere al peso requerido para causar que el 50% de las películas ensayadas falle por impacto desde un dardo en caída bajo condiciones de ensayo especificadas. Específicamente, un método emplea el uso de un dardo que tiene un diámetro de cabeza de 38 mm (1,5 pulgadas) que cae desde una altura de 0,66 m (26,1 pulgadas). En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen una caída de dardo igual a o mayor que aproximadamente 135 g, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 165 g, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 200 g, medida de acuerdo con ASTM D1709 Método A usando un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles).

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción muestran una resistencia al impacto aumentada, como indica un impacto de Spencer aumentado. El impacto Spencer mide la energía necesaria para irrumpir y penetrar en el centro de un espécimen, montado entre dos anillos con un diámetro de 8,89 cm (3,5 pulgadas). Se puede usar la siguiente fórmula para obtener un valor de impacto en Julios:

$$E=RC/100$$

donde E es la energía para la ruptura, Julios, C es la capacidad del aparato y R es la lectura de escala en una escala de 0 a 100. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen un impacto Spencer igual a o mayor que aproximadamente 0,45 J, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 0,55 J, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 0,60 J, medido de acuerdo con ASTM D3420 usando un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles).

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción muestran una resistencia al desgarro aumentada, como indica una resistencia al desgarro de Elmendorf. La resistencia al desgarro de Elmendorf se refiere a la fuerza media requerida para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico o lámina no rígida en un medidor de desgarro de tipo Elmendorf. Específicamente, se ponen en contacto especímenes de ensayo que tienen una ranura precortada con un péndulo con punta de cuchillo. La fuerza media requerida para propagar el desgarramiento se calcula a partir de la energía de péndulo perdida mientras se desgarra el espécimen de ensayo. El desgarro puede ser propagado en la dirección de la máquina (MD) o bien en la dirección transversal (TD). En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen una resistencia al desgarro de Elmendorf en la TD igual a o mayor que aproximadamente 85 g, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 100 g, alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 120 g, medida de acuerdo con ASTM D1922 usando un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles).

En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción pueden mostrar una tasa de transmisión de oxígeno (OTR) y tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR) reducidas. La OTR es la medida

- de la cantidad de gas oxígeno que pasa a través de una película a lo largo de un periodo dado. El ensayo se puede realizar bajo un intervalo de condiciones de humedad relativa, en un intervalo de temperaturas. Típicamente, una cara de la película es expuesta al oxígeno permeante. Según este se solubiliza en la película y permea a través del material de la muestra, el nitrógeno barre la cara opuesta de la película y transporta las moléculas de oxígeno transmitidas a un sensor culombimétrico. Este valor se reporta como tasa de transmisión. Cuando esta tasa se multiplica por el grosor medio del material, los resultados se consideran una tasa de permeabilidad. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen una OTR igual a o menor que aproximadamente 400 cm<sup>3</sup>-mil/100 pul.cuad/día, alternativamente, igual a o menor que aproximadamente 370 cm<sup>3</sup>-mil/100 pul.cuad/día, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 350 cm<sup>3</sup>-mil/100 pul.cuad/día, medido de acuerdo con ASTM D3985.
- 5
- 10 La MVTR mide el paso de H<sub>2</sub>O gaseoso a través de una barrera. La MVTR también se puede denominar tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el material sustrato/barrera. Hay una atmósfera seca en una cámara, y hay atmósfera húmeda en la otra. Se ejecuta un ensayo de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera desde la cámara "húmeda" hasta la cámara "seca" bajo condiciones que pueden especificar una cualquiera de cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda". Las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción tienen una MVTR menor que aproximadamente 0,85 g-mil/100 pul.cuad/día, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 0,75 g-mil/100 pul.cuad/día, alternativamente igual a o menor que aproximadamente 0,70 g-mil/100 pul.cuad/día, medido de acuerdo con ASTM F 1249 a 37,78 °C (100 °F) y 90% de humedad relativa (RH).
- 15
- 20 En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción pueden mostrar rigidez mejorada, demostrado por un módulo secante aumentado. El módulo secante es una medida de la rigidez o firmeza de un material. Es básicamente la tensión de tracción aplicada, basada en la fuerza y área de sección transversal, dividida por la deformación observada a ese nivel de tensión. Es generalmente constante antes de que el material se acerque al punto en el que empezará a ocurrir deformación permanente. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción pueden mostrar un módulo secante a 1% en la TD igual a o mayor que aproximadamente 1.1172,11 MPa (170 kpsi), alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 1.241,06 MPa (180 kpsi), alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 1.310,00 MPa (190 kpsi), determinado de acuerdo con ASTM D882. En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones de PE de esta descripción pueden mostrar un módulo secante a 1% en la MD igual a o mayor que aproximadamente 896,32 MPa (130 kpsi), alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 965,27 MPa (140 kpsi), alternativamente igual a o mayor que aproximadamente 999,74 MPa (145 kpsi), determinado de acuerdo con ASTM D882, usando un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles).
- 25
- 30 En una realización, las películas formadas a partir de las composiciones y métodos de PE de esta descripción pueden mostrar una combinación única de tenacidad aumentada, rigidez aumentada y propiedades de barrera mejoradas a las densidades descritas. Las películas de esta descripción se pueden usar en la formación de cualquier variedad de artículos de uso final tales como por ejemplo bolsas de mercancías, bolsas de camiseta, bolsas de basura, bolsas de supermercado, bolsas para los productos, envases de alimentos para contenidos tales como cereales, galletas, queso, carne, etc., plástico de envolver y otros artículos conocidos por un experto habitual en la técnica.
- 35

### Ejemplos

- 40 Habiendo sido la invención descrita de manera general, se dan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación de las reivindicaciones de ninguna manera.

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

Tabla 1

Descripción de la Resina	Comentarios	Calibre de película	Calibre de película	Densidad	HLMI	MI	HLMI/MI
		(mil)	(micrómetros)	(g/cm <sup>3</sup> )	(g/10 min)	(g/10 min)	
Alathon L5005		0,8	20	0,9490	8,38	0,04	210
ExxonMobil HT A001HD		0,8	20	0,9524	8,75	0,06	146
Titanex HF-0961		0,8	20	0,9486	12,00	0,08	150
MTE05-4-230X	No FE	0,8	20	0,9529	7,98	0,11	73
MTE05-2-32X	No FE	0,8	20	0,9574	23,13	0,16	145
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,8	20	0,9578	19,50	0,15	130
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,8	20	0,9535	8,42	0,10	84
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,8	20	0,9537	7,01	0,10	70
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,8	20	0,951	3,8	0,02	191
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,8	20	0,950	4,3	0,03	143
D574 AUL336280	700 ppm FX9613	0,8	20	0,950	2,8	0,01	283
Alathon L5005		0,8	20	0,949	8,3	0,04	207
Alathon L5005		0,5	13	0,9490	8,38	0,04	210
ExxonMobil HT A001HD		0,5	13	0,9524	8,75	0,05	146
Titanex HF-0961		0,5	13	0,9486	12,00	0,08	150
MTE05-2-230X	No FE	0,5	13	0,9529	7,98	0,11	73
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,5	13	0,9578	19,50	0,15	130
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,5	13	0,9535	8,42	0,10	84
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,5	13	0,9537	7,01	0,10	70
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,5	13	0,951	3,8	0,02	191
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,5	13	0,950	4,3	0,03	143
Alathon L5005		0,5	13	0,949	8,3	0,04	207
Alathon L5005		0,3	8	0,9490	8,38	0,04	210
ExxonMobil HT A001HD		0,3	8	0,9524	8,75	0,06	146
Titanex HF-0961		0,3	8	0,9486	12,00	0,08	150
MTE05-2-230X	No FE	0,3	8	0,9529	7,98	0,11	73
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,3	8	0,9578	19,5	0,15	130
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,3	8	0,9535	8,42	0,10	84
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,3	8	0,9537	7,01	0,10	70

5 En algunos casos, como se indica en la Tabla 1, las resinas contenían Dyneon™ FX9613 o bien Dyneon™ FX9614 fluoropolímero, que es un auxiliar de proceso disponible en el mercado en Dyneon LLC, Oakdale, Minnesota. Las resinas experimentales son comparadas, donde se indica, con las resinas de película HMW-HDPE HTA001HD disponibles en el mercado en ExxonMobil, TITANEX HF-0961, disponible en Titan Group, y Alathon (Oxy) L5005 disponible en Equistar, que se podrán denominar colectivamente resinas comparativas. Las cinco resinas experimentales, junto con tres resinas comparativas, se formaron en película soplada usando un PTC BGE con enfriamiento interno por burbuja. Específicamente, las condiciones fueron como sigue; una boquilla de 15,24 cm (6 pulgadas), espacio de boquilla 0,10 cm (0,040 pulgadas), velocidad 250 lb.h, ~ 80 RPM, relación de soplado (BUR) 4,0:1, altura de línea de escaracha 106,68 cm (42 pulgadas), 210 °C de temperatura fijada de cañón y boquilla y películas de 20,32, 12,70 y 7,62 micrómetros (0,8, 0,5 y 0,3 milés) de grosor. El grosor de la película también se puede denominar calibre de película.

Ejemplo 1

15 Se evaluaron la cromatografía de permeación en gel y las características de reología de las resinas experimentales y de comparación. La Figura 1 muestra las transparencias de GPC de las cinco resinas experimentales. Todas las resinas MTE05-30X, MTE05-31X, MTE05-32X y MTE05-33X mantienen relativamente la mismas posiciones de pico de componentes de alto y bajo M<sub>w</sub> pero varían en la proporción relativa de los dos componentes. La fracción de alto M<sub>w</sub> aumenta en el orden MTE05-32X < MTE05-33X < MTE05-31X < MTE05-30X. Haciendo referencia a la Tabla 1, este aumento en la fracción de peso de alto M<sub>w</sub> es consistente con una disminución del HLMI de ~23 a ~7. La resina

comparativa MTE05-230X tiene un perfil de GPC ligeramente diferente comparada con las otras resinas experimentales, y es muy similar a la resina MTE05-31X. La Figura 2 muestra la GPC tanto de las resinas experimentales como comparativas. La Figura 2 muestra que las resinas experimentales, aunque claramente bimodales en carácter, muestran distribuciones relativamente estrechas de los componentes de bajo y alto  $M_w$ . En particular, las diferencias en las transparencias GPC en el extremo de alto  $M_w$  muestran que ninguna de las resinas experimentales tiene las "colas" de alto  $M_w$  vistas con las resinas comparativas. Sin desear estar limitado a una teoría, esto puede ser la consecuencia de la estrecha MWD observada típicamente con PE producido por catalizadores de metalloceno. La amplia y bimodal MWD de la resina L5005, que es producida usando un catalizador de Ziegler-Natta en un reactor dual, es también evidente a partir de la Figura 2.

La Figura 3 muestra el comportamiento de viscosidad dinámica tanto de las resinas experimentales como comparativas. Específicamente, la Figura 3 es una representación gráfica de la viscosidad compleja en función de la frecuencia a 190 °C. Los datos de reología en la Figura 3 muestran un comportamiento en gran medida como se esperaba y de acuerdo con los datos de GPC. Todas las resinas experimentales, aunque muestran perfiles de viscosidad similares en el extremo de frecuencia (velocidad de cizallamiento) más alto, alrededor de 100 rad/s, muestran un comportamiento reológico marcadamente diferente en el extremo de baja frecuencia, como es evidente en la Figura 3. Sin desear estar limitado a una teoría, esto puede ser una consecuencia de la estrecha MWD, la ausencia de ninguna cola de alto  $M_w$  y la ausencia de ningún nivel significativo de ramificación de cadena larga (LCB) en estos polímeros. Las resinas comparativas muestran viscosidades a bajo cizallamiento más altas, consistentes con una MWD más ancha, colas de  $M_w$  más altas y cantidades variadas de LCB. Las características de reología de las resinas también fueron evaluadas usando una representación gráfica de van Gurp-Palmen. Haciendo referencia a la Figura 4, la representación gráfica de van Gurp-Palmen muestra los generalmente más altos valores Delta (ángulo de fase) a valores bajos de módulo complejo ( $G^*$ ) para las resinas experimentales, lo que indica el mucho menor carácter elástico de estas resinas. Los bajos valores  $G^*$  están relacionados con la baja frecuencia o dominio de tiempo más largo donde estas diferencias elásticas son más notables. La reología y resultados de GPC para las resinas experimentales son consistentes con la ausencia de cola de alto  $M_w$  y la falta de LCB en estas resinas.

#### Ejemplo 2

Se evaluó la tenacidad al impacto de las resinas experimentales a grosor de 20,32, 12,70 y 7,62 micrómetros (0,8, 0,5 y 0,3 mils), y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 2. La tenacidad al impacto se evaluó usando el ensayo de caída de dardo de energía total, el ensayo de caída de dardo y el ensayo del impacto de Spencer según ASTM D4272, D1709 y D3420 respectivamente.

# ES 2 507 815 T3

Tabla 2

Descripción de la resina	Comentarios	Calibre película	Impacto de dardo	n- Impacto de dardo	Impacto de Spencer	n- Impacto de Spencer	TEDD	n-TEDD	Desgarro MD	Desgarro TD
		(mil)	(g)	(g/mil)	(J)	(J/mil)	(ft.lb)	(ft.lb/mil)	(g)	(g)
Alathon L5005		0,8	162	203	0,51	0,6	0,679	0,8	9,3	138,7
ExxonMobil HTA001HD		0,8	132	165	0,42	0,5	0,496	0,6	9,0	141,5
Titanex HF-0961		0,8	<50	<63	0,23	0,3	0,226	0,3	7,0	173,9
MTE05-4-230X	No FE	0,8	64	80	0,31	0,4	0,277	0,3	7,6	253,6
MTE05-2-32X	No FE	0,8	140	175	0,39	0,5	0,467	0,6	11,5	155,8
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,8	148	185	0,43	0,5	0,644	0,8	8,3	164,5
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,8	206	258	0,58	0,7	1,051	1,3	9,8	224,8
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,8	248	310	0,68	0,9	1,394	1,7	11,4	85,1
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,8	78	98	0,36	0,5	0,643	0,8	7,9	56,9
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,8	110	138	0,43	0,5	0,700	0,9	10,8	67,0
D574 AUL336280	700 ppm FX9613	0,8	138	173	0,38	0,5	0,691	0,9	7,6	26,1
Alathon L5005		0,8	164	205	0,54	0,7	1,070	1,3	13,3	128,1
Alathon L5005		0,5	126	252	0,36	0,7	0,682	1,4	4,5	97,7
ExxonMobil HT A001HD		0,5	64	128	0,21	0,4	0,276	0,6	3,4	64,9
Titanex HF-0961		0,5	<50	<100	0,15	0,3	0,147	0,3	3,0	106,2
MTE05-2-230X	No FE	0,5	<50	<100	0,21	0,4	0,181	0,4	6,5	105,3
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,5	134	268	0,46	0,9	0,645	1,3	5,1	153,1
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,5	198	396	0,61	1,2	0,908	1,8	5,8	132,0
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,5	208	416	0,73	1,5	1,173	2,3	6,6	56,9
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,5	60	120	0,26	0,5	0,519	0,9	10,8	67,0
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,5	<50	<100	0,19	0,4	0,240	0,5	3,3	56,6
Alathon L5005		0,5	100	200	0,35	0,7	0,825	1,7	5,7	91,6
Alathon L5005		0,3	114	380	0,30	1,0	0,463	1,5	2,1	24,9
ExxonMobil HT A001HD		0,3	64	213	0,19	0,6	0,276	0,9	1,9	18,5
Titanex HF-0961		0,3	<50	<167	0,15	0,5	0,148	0,5	2,3	51,1
MTE05-2-230X	No FE	0,3	<50	<167	0,15	0,5	0,150	0,5	2,7	105,4
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,3	94	313	0,25	0,8	0,465	1,6	2,5	110,8
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,3	130	433	0,51	1,7	0,850	2,8	2,1	48,6
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,3	156	520	0,63	2,1	0,876	2,9	2,9	34,8

- Los datos en la Tabla 2 muestran que para los tres calibres, las resinas experimentales produjeron películas que exhiben muy buenas propiedades de tenacidad y muestran una tendencia sistemática de tenacidad aumentada con  $M_w$  creciente. Los datos también indican que las películas formadas a partir de las resinas experimentales exhiben tenacidad creciente con HLMI decreciente. Estas tendencias son ciertas para todos los calibres ensayados. Por ejemplo, según disminuye el HLMI de ~23 para la resina experimental MTE05-32X a ~7 para la resina experimental MTE05-30X el impacto de dardo aumenta de 140 g a 248 g respectivamente para el conjunto de datos de la película de 20,32 micrómetros (0,8 milés). Asimismo, el TEDD para las mismas resinas aumenta de 0,68 J a 1,9 J (0,5 ft-lbf a 1,4 ft-lbf). Estos resultados son inesperados cuando se considera que los altos valores de tenacidad de la película formada a partir de estas resinas experimentales se consiguen a pesar de las relativamente altas densidades de la resina, véase la Tabla 1.
- Los resultados demuestran que las películas formadas a partir de las resinas experimentales muestran un grado más alto de tenacidad al impacto que las películas formadas a partir de las resinas comparativas. Específicamente, si consideramos la resina comparativa L5005 (~8 HLMI, 0,949 g/cm<sup>3</sup> de densidad) en comparación con la resina experimental MTE05-31X (~8 HLMI, 0,954 g/cm<sup>3</sup> de densidad), las películas formadas a partir de la resina experimental exhibieron propiedades de impacto mucho más altas en todos los calibres. La tenacidad al impacto aumentada de las películas formadas a partir de las resinas experimentales es también evidente cuando las propiedades de impacto son normalizadas al calibre. Estos valores también se presentan en la Tabla 2 como n-Impacto de Dardo, n-Impacto de Spencer, y n-TEDD. Los valores normalizados de calibre se refieren específicamente a las propiedades de impacto medidas para cada película en cada calibre (como está preparada), normalizadas en una base por unidad (un mil). Evaluar las propiedades de impacto usando los valores normalizados de calibre demuestra la tenacidad al impacto aumentada de las películas formadas a partir de las resinas experimentales, y muestra además un aumento en el rendimiento de impacto con grosor de película decreciente. Por ejemplo, las películas formadas a partir de MTE05-31X aumentan en n-Impacto de Dardo de 10,16 g/micrómetro (258 g/mil) a 15,60 g/micrómetro (396 g/mil) a 17,05 g/micrómetro (433 g/mil) para las películas de 20,32, 12,70 y 7,62 micrómetros (0,8, 0,5 y 0,3 milés) respectivamente. Por tanto, en efecto, la tenacidad de impacto de la película es creciente con un grosor de la película decreciente.
- La Tabla 2 también indica que las películas formadas a partir de las resinas experimentales exhiben buenas resistencias al desgarro tanto en la MD como TD. En particular, las películas formadas a partir de las resinas experimentales exhiben resistencias al desgarro TD que son generalmente iguales a o mejores que las películas formadas a partir de las resinas comparativas, como se muestra en la Tabla 2. Por ejemplo, el desgarro TD de la película formada a partir de la resina experimental MTE05-31X es 164,5 g, comparado con 138,7 g para la película formada a partir de la resina comparativa L5005 a 20,32 micrómetros (0,8 milés) de calibre. La resistencia al desgarro TD de la película MTE05-31X es significativamente más alta que la de la película L5005 a todos los calibres.

### Ejemplo 3

- Se evaluaron las propiedades de barrera de las películas formadas a partir de resinas experimentales a 20,32, 12,70 y 7,62 micrómetros (0,8, 0,5 y 0,3 milés) de grosor, y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 3. La MVTR y OTR se evaluaron de acuerdo con ASTM F 1249 y D 3985 respectivamente.

Tabla 3

Descripción de la Resina	Comentarios	Calibre de película	MVTR a 100°F y 90% HR	OTR a 73°F	Eta(0)	Tau	a	Cizall. recuperable
		(mil)	(g-mil/100 pulg-cuad/día)	(cm3/100 pulg-cuad/día)	(pa.s)	(s)		
Alathon L5005		0,8	1,02	514	5,35E+05	4,8350	0,292	449
ExxonMobil HT001HD		0,8	0,88	421	2,72E+06	13,7100	0,169	560
Titanex HF-0961		0,8	0,92	501	6,06E+06	23,9900	0,139	587
MTE05-4-230X	No FE	0,8	0,85	333	6,93E+04	0,4830	0,511	131
MTE05-2-32X	No FE	0,8	0,62	367	5,54E+04	0,5020	0,470	156
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,8	0,64	330	5,75E+04	0,4858	0,468	155
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,8	0,68	303	6,89E+04	0,4681	0,492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,8	0,70	310	7,23E+04	0,4273	0,478	141
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,8	-	-	3,99E+06	26,8400	0,194	588
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,8	-	-	3,97E+06	28,1200	0,192	591
D574 AUL336280	700 ppm FX9613	0,8	-	-	6,93E+06	56,3000	0,194	625
Alathon L5005		0,8	-	-	5,66E+05	4,7890	0,298	445
Alathon L5005		0,5	0,91	434	5,35E+05	4,8350	0,292	449
ExxonMobil HT001HD		0,5	1,09	502	2,72E+06	13,7100	0,169	560
Titanex HF-0961		0,5	0,96	486	6,06E+06	23,9900	0,139	587
MTE05-2-230X	No FE	0,5	0,62	306	6,93E+04	0,4830	0,511	131
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,5	0,62	359	5,75E+04	0,4858	0,468	155
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,5	0,68	309	6,89E+04	0,4681	0,492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,5	0,63	361	7,23E+04	0,4273	0,478	141
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,5	-	-	3,99E+06	26,8400	0,194	588
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,5	-	-	3,97E+06	28,1200	0,192	591
Alathon L5005		0,5	-	-	5,66E+05	4,7890	0,298	445
Alathon L5005		0,3	1,09	465	5,35E+05	4,8350	0,292	449
ExxonMobil HT001HD		0,3	0,95	610	2,72E+06	13,7100	0,169	560
Titanex HF-0961		0,3	1,05	644	6,06E+06	23,9900	0,139	587
MTE05-2-230X	No FE	0,3	0,73	376	6,93E+04	0,4830	0,511	131
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,3	0,62	351	5,75E+04	0,4858	0,468	155
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,3	0,51	301	6,89E+04	0,4681	0,492	139
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,3	0,62	351	7,23E+04	0,4273	0,478	141

5 Los resultados demuestran que las películas formadas a partir de las resinas experimentales a todos los calibres exhibieron significativamente mejores (es decir, más bajas) MVTR y OTR que las películas formadas a partir de las resinas comparativas. Específicamente, las propiedades de MVTR y OTR de las películas formadas a partir de las resinas experimentales son reducidas en aproximadamente 30% a 40% cuando se comparan con películas formadas a partir de resinas tales como L5005. Sin desear estar limitado a una teoría, aunque la más alta densidad de las resinas experimentales puede ser responsable en parte de las propiedades de barrera mejoradas, la densidad no parece ser el factor principal, ya que una resina comparativa HTA001 y la resina experimental MTE05-31X, que tienen similares HLMIs y densidades exhiben propiedades de barrera marcadamente diferentes.

10 Para dilucidar las diferencias reológicas entre las resinas de una manera más cuantitativa, se emprendió una estimación del parámetro de deformación por cizallamiento recuperable. Formalmente, puede afirmarse que la deformación por cizallamiento recuperable,  $\gamma_{\infty}$ , para un líquido similar a caucho (Lodge) es igual a

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

15 donde  $N_1$  es la primera diferencia de tensión normal y  $\tau$  es la tensión de cizallamiento, como se discute en el libro de J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, "Melt Rheology and its Role in Plastics Processing: Theory and Applications", Van Nostrand

Reinhold, Nueva York, (1990) que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad. A frecuencias bajas, se puede estimar que el cizallamiento recuperable es igual a

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

5 donde  $G'$  representa la parte elástica del módulo de cizallamiento dinámico, mientras que  $|\eta^*|$  y  $\omega$  representan las magnitudes de la correspondiente viscosidad compleja (usando la regla de Cox-Merz) y la frecuencia, respectivamente. Aplicando esta aproximación en el intervalo de frecuencias bajas ( $\omega = 0,03 \text{ s}^{-1}$ ) se obtuvieron los valores para el parámetro de deformación por cizallamiento recuperable para cada resina. La elección de la baja frecuencia a la que se estimó  $\gamma_{\infty}$  descansa en el hecho de que las diferencias en el carácter elástico de diversos fundidos son magnificadas a frecuencias bajas (o velocidades de cizallamiento), dado que demuestran el comportamiento de tiempo de relajación más largo en estas  
 10 condiciones. Además, la aproximación en la ecuación (2) anterior es sólo válida a frecuencias o velocidades de cizallamiento muy bajas. Los valores del cizallamiento recuperable reportados en la Tabla 3 se obtuvieron como se describió anteriormente usando la ecuación 3, y se multiplicaron por un factor constante de 1000.

#### Ejemplo 4

15 Se evaluaron las propiedades de tracción de las películas formadas a partir de resinas experimentales a 20,32, 12,70 y 7,62 micrómetros (0,8, 0,5 y 0,3 miles) de grosor, y los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla 4. Específicamente, la rigidez de la película se midió determinando el Módulo Secante a 1% en la MD y TD de acuerdo con ASTM D882.



Tabla 4

Descripción de la Resina	Comentarios	Calibre de película	Res. elástica MD	Def. elástica MD	Res. rotura MD	Def. rotura MD	Res. elástica TD	Def. rotura TD	Res. rotura TD	Def. rotura TD	Mod. Sec. 1% MD	Mod. Sec. 1% TD
		(mil)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(%)	(psi)	(psi)
Alathon L5005		0,8	4.989,00	13,36	7.941,60	253,52	4.447,06	5,80	5.857,47	488,30	127.608,04	138.973,40
ExxonMobil HTA001HD		0,8	4.555,93	14,74	6.800,67	190,74	4.293,71	5,81	6.068,85	459,15	119.350,19	156.503,97
Titanex HF-0961		0,8	4.785,84	13,75	7.429,43	212,92	4.616,55	5,85	4.685,07	404,84	109.352,17	152.272,04
MTE05-4-230X	No FE	0,8	5.030,74	9,49	6.782,53	225,98	4.851,38	4,49	4.031,90	305,15	144.930,09	190.037,82
MTE05-2-32X	No FE	0,8	5.330,44	13,72	9.301,60	195,38	4.651,82	4,56	6.430,53	399,55	144.897,72	181.776,85
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,8	5.462,50	11,51	7.727,99	225,51	5.180,68	4,30	4.921,05	340,30	157.101,92	204.936,33
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,8	5.793,13	12,56	8.436,26	204,39	5.098,94	4,22	6.184,51	427,05	156.572,35	193.123,32
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,8	5.626,62	12,28	7.549,41	197,61	4.952,95	4,80	6.099,76	401,29	148.954,76	227.779,98
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,8	6.093,20	17,49	6.990,23	138,16	4.558,71	6,45	5.428,37	375,12	143.750,92	153.149,59
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,8	5.027,04	16,57	5.819,52	147,07	4.370,51	6,99	4.439,48	398,66	137.089,71	151.998,75
D574 AUL336280	700 ppm FX9613	0,8	6.505,28	16,50	7.221,57	102,00	4.273,28	6,36	5.025,24	334,19	164.360,67	151.980,50
Alathon L5005		0,8	4.704,93	15,87	7.295,87	251,67	4.463,12	6,35	5.563,20	344,35	126.022,13	146.612,39
Alathon L5005		0,5	6.754,81	13,20	10.360,12	188,83	4.341,50	6,08	5.870,16	418,91	134.985,54	157.050,28
ExxonMobil HT A001HD		0,5	6.381,38	12,72	9.126,31	129,56	4.470,53	5,84	5.855,21	431,83	160.658,83	166.367,08
Titanex HF-0961		0,5	5.439,11	11,87	8.214,38	145,37	4.210,67	5,76	5.052,27	474,93	133.183,44	148.931,68
MTE05-2-230X	No FE	0,5	5.833,20	12,53	7.858,59	148,03	4.616,57	4,67	4.142,49	281,00	154.532,87	166.902,85
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,5	6.479,28	11,28	8.280,77	168,11	4.506,42	4,52	4.368,97	328,35	146.749,97	199.268,00
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,5	6.350,51	11,51	10.035,84	176,83	4.862,57	3,81	5.670,88	397,64	153.960,42	192.878,42
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,5	6.774,31	12,11	10.396,28	175,61	4.678,05	4,88	5.672,22	389,21	172.040,19	213.587,24
D574 AUL336338	700 ppm FX9613	0,5	6.789,52	18,06	7.743,96	112,23	4.626,51	6,57	5.506,23	327,90	161.570,17	150.688,25
D574 AUL336274	700 ppm FX9613	0,5	7.276,95	16,29	8.515,85	100,46	4.035,11	5,67	4.551,96	416,50	157.102,36	164.624,63
Alathon L5005		0,5	5.147,49	15,18	8.206,95	226,51	4.359,67	6,37	5.503,28	424,20	125.286,24	167.422,41
Alathon L5005		0,3	7.590,49	14,51	9.677,27	94,18	4.001,72	8,04	5.669,71	337,04	142.396,50	130.472,15
ExxonMobil HT A001HD		0,3	7.357,38	10,09	9.839,68	70,62	3.483,61	7,58	4.179,79	368,91	156.809,58	165.968,38
Titanex HF-0961		0,3	7.234,79	13,45	9.801,20	102,61	3.538,20	6,17	3.668,85	344,28	135.516,18	153.311,22
MTE05-2-230X	No FE	0,3	6.389,17	10,73	8.693,84	126,40	4.481,36	4,61	3.739,98	248,78	173.757,64	173.081,33
MTE05-2-33X	400 ppm FX9614	0,3	6.304,61	9,66	8.720,24	135,32	5.097,91	4,97	4.760,55	252,97	189.441,54	174.399,03
MTE05-2-31X	400 ppm FX9614	0,3	7.028,08	12,93	11.138,54	104,60	4.436,61	4,29	5.338,61	288,29	191.160,04	189.284,21
MTE05-2-30X	400 ppm FX9614	0,3	7.324,27	11,57	11.718,85	124,41	5.254,51	4,71	7.341,28	365,70	217.517,78	205.959,65

5 La resistencia elástica se refiere a la tensión que puede soportar un material sin deformación permanente del material, mientras que la deformación elástica se refiere a la cantidad de alargamiento por deformación que ocurre sin deformación permanente del material. La resistencia a la rotura se refiere a la tensión de tracción que corresponde al punto de ruptura, mientras que la deformación a la rotura se refiere al alargamiento a la tracción correspondiente al punto de ruptura. La resistencia elástica, deformación elástica, resistencia a la rotura y deformación a la rotura tanto en la MD como TD de las resinas experimentales son similares a las observadas para las resinas comparativas, como se muestra en la Tabla 4.

10 Los resultados demuestran que a los tres calibres, las películas formadas a partir de las resinas experimentales exhiben valores de módulo en MD y TD significativamente más altos que las películas formadas a partir de las resinas comparativas. Por ejemplo, a 7,62 micrómetros (0,3 miles) de calibre, las películas formadas a partir de las resinas L5005, TITANEX y HTA001 exhiben valores de módulo en MD en el intervalo de 896,32 MPa (130 Kpsi) a 1.103,16 MPa (160 Kpsi), mientras que las películas formadas a partir de las resinas experimentales exhiben valores de módulo en MD en el intervalo de 1.172,11 MPa (170 Kpsi) a 1.496,16 MPa (217 Kpsi). De manera similar, los valores de módulo en TD para las películas comparativas oscilan de 896,32 MPa (130 Kpsi) a 1.137,64 MPa (165 Kpsi), mientras que los de las películas experimentales oscilan de 1.420,32 MPa (206 Kpsi) a 1.861,58 MPa (270 Kpsi).

15

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de polietileno que comprende una composición polimérica que tiene:
  - (a) un valor "a" mayor que aproximadamente 0,45;
  - (b) un valor "eta cero" menor que aproximadamente  $4 \times 10^5$  Pa.s; y
  - 5 (c) un valor "tau eta" menor que aproximadamente 5 s,

cuando se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$  y en donde la película muestra una tasa de transmisión de vapor de humedad igual a o menor que aproximadamente 0,85 g-mil/100 pulg. cuad./día determinado de acuerdo con ASTM F 1249 y un impacto de caída de dardo de energía total igual a o mayor que aproximadamente 0,61 J (0,45 ft.lbf) determinado de acuerdo con ASTM D4272 cuando se realiza sobre un espécimen de ensayo que tiene un grosor de 20,32 micrómetros (0,8 miles), en donde la composición del polímero tiene una densidad igual a o mayor que 0,940 g/cm<sup>3</sup>.
- 10 2. La película de la reivindicación 1, en donde la película tiene un impacto de caída de dardo de energía igual a o mayor que aproximadamente 1,36 J (1,0 ft.lbf).
- 15 3. La película de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica comprende un copolímero de etileno y un comonomero de alfa-olefina.
4. La película de la reivindicación 3, en donde el comonomero de alfa-olefina comprende 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno o combinaciones de los mismos.
- 20 5. La película de la reivindicación 1, que comprende además un impacto de Spencer mayor que aproximadamente 0,35 J, determinado de acuerdo con ASTM D3420, o que comprende además una tasa de transmisión de oxígeno igual a o menor que aproximadamente 400 cm<sup>3</sup>-mil/100 pulg.cuad./día, determinado de acuerdo con ASTM D3985.
6. La película de la reivindicación 1, que comprende además un módulo secante a 1% en dirección transversal mayor que aproximadamente 1.172,11 MPa (170.000 psi), determinado de acuerdo con ASTM D882, o que comprende además un módulo secante a 1% en la dirección de la máquina mayor que aproximadamente 896,32 MPa (130.000 psi), determinado de acuerdo con ASTM D882.
- 25 7. La película de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica tiene un peso molecular medio ponderal de aproximadamente 180.000 g/mol a aproximadamente 350.000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol.
8. La película de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica es multimodal o bimodal.
- 30 9. La película de la reivindicación 1, que comprende además una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección transversal igual a o mayor que aproximadamente 85 g, determinado de acuerdo con ASTM D1922.
10. La película de la reivindicación 1, que comprende además un impacto de caída de dardo mayor que aproximadamente 200 g, determinado de acuerdo con ASTM D1709, Método A.
- 35 11. La película de la reivindicación 1, en donde la composición polimérica tiene un valor "eta cero" menor que  $4 \times 10^5$  Pa.s, un valor "a" mayor que 0,45 y un valor "tau eta" menor que aproximadamente 5 s cuando los datos de viscosidad compleja dinámica frente a barrido de frecuencias son ajustados a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor  $n=0,1818$ .
12. La película de la reivindicación 1, en donde la composición comprende un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular más alto (HMW) y un and componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular más bajo (LMW), y en donde el componente HMW tiene un PDI igual a o menor que aproximadamente 5,5 y el componente LMW tiene un PDI igual a o menor que aproximadamente 10.
- 40 13. La película de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un grosor de aproximadamente 2,54 micrómetros (0,1 miles) a aproximadamente 127 micrómetros (5 miles), o en donde la composición comprende menos que aproximadamente 1% en peso de aditivos no poliméricos.
14. La película de la reivindicación 12, en donde el componente HMW tiene un PDI igual a o menor que aproximadamente 4,0.
- 45 15. La película de la reivindicación 1, en donde la composición tiene un índice de fusión a alta carga (HLMI) de aproximadamente 1 g/10 min a 30 g/10 min.

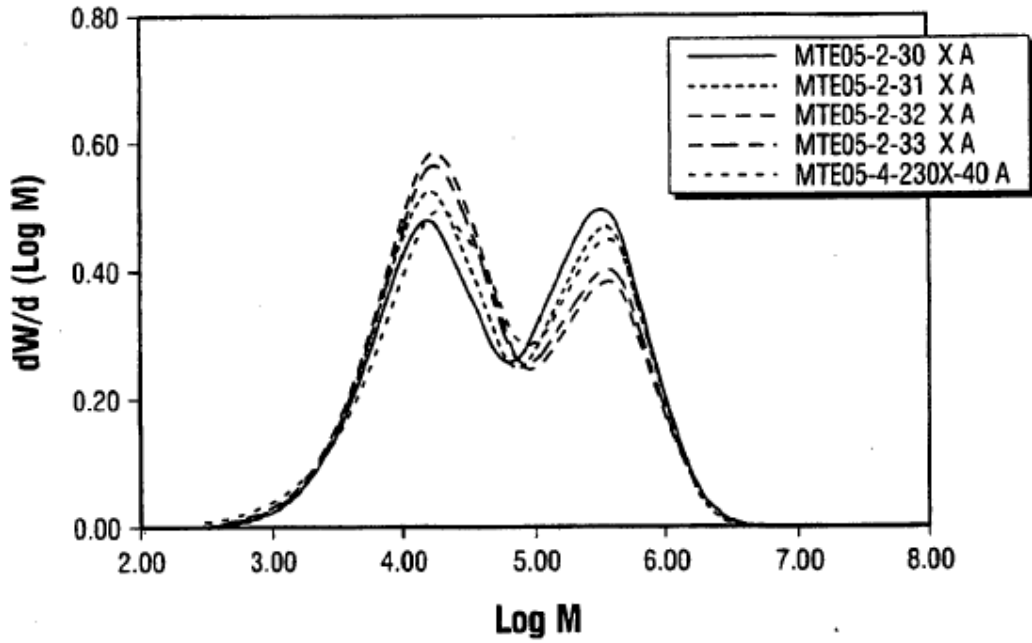


FIG. 1

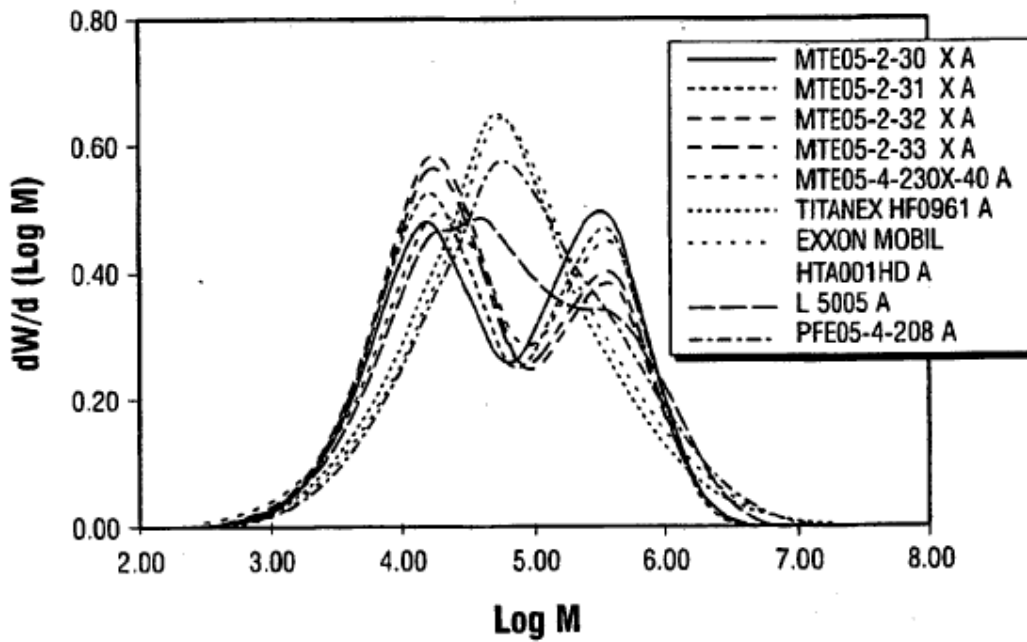


FIG. 2

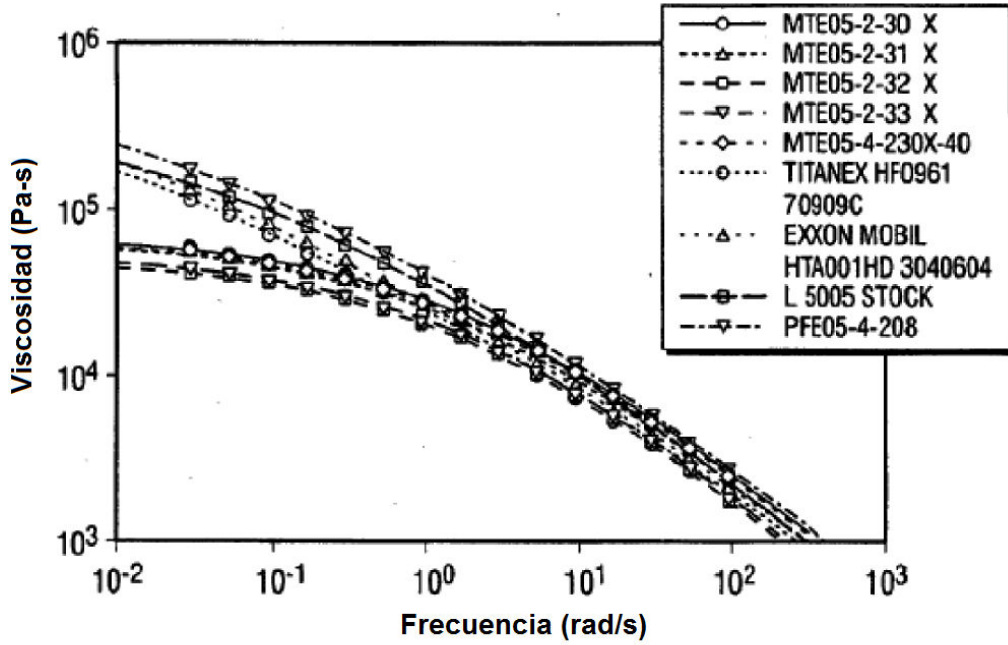


FIG. 3

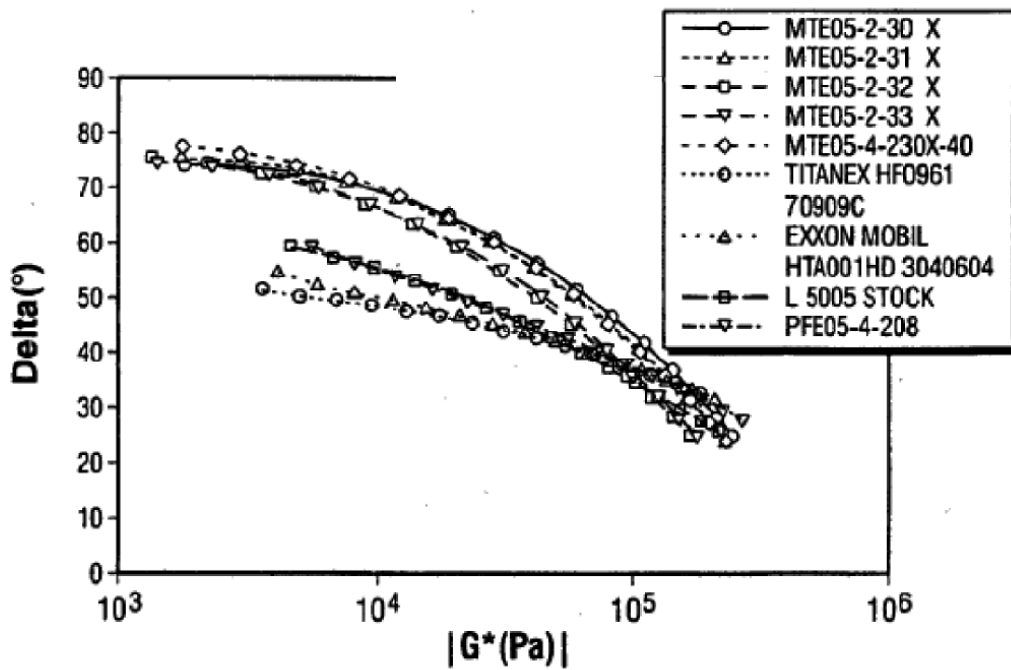


FIG. 4