

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 327**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**B29C 47/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13730388 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2864103**

54 Título: **Una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, y las películas hechas a partir de la misma**

30 Prioridad:

**26.06.2012 US 201261664318 P**

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

**12.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN;  
SAVARGAONKAR, NILESH, R.;  
DEMIRORS, MEHMET y  
GARNETT, JOHN, W.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 582 327 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

Una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, y las películas hechas a partir de la misma

### Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, y a las películas hechas a partir de la misma.

### Antecedentes de la invención

Se conoce bien el uso de materiales poliméricos tales como composiciones a base de etileno en un proceso de extrusión de película soplada. El proceso de extrusión de película soplada emplea una extrusora que calienta, derrite, y transporta el material polimérico fundido y lo fuerza a través de una boquilla anular. La película a base de etileno se extrae de la boquilla y se conforma en una forma tubular y, finalmente, se hace pasar a través de un par de rodillos de estirado o de presión. Luego se introduce aire comprimido interno desde el mandril haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una burbuja del tamaño deseado. De este modo, la película soplada se estira en dos direcciones, a saber, en la dirección axial, es decir, por el uso de aire forzado que expande el diámetro de la burbuja, y en la dirección longitudinal de la burbuja, es decir, por la acción de un elemento de bobinado que tira de la burbuja a través de la maquinaria. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale de la boquilla. La anchura de la película se varía mediante la introducción de más o menos aire interno en la burbuja aumentando o disminuyendo de este modo el tamaño de la burbuja. El espesor de la película se controla principalmente mediante el aumento o la disminución de la velocidad del rodillo de estirado o del rodillo de presión para controlar la velocidad de extracción hacia abajo.

Luego la burbuja se colapsa en dos capas dobles de película inmediatamente después de pasar por el rodillo de estirado o de presión. Luego la película fría se puede procesar de forma adicional por corte o sellado para producir una variedad de productos de consumo.

A pesar de los esfuerzos de investigación en la producción de materiales poliméricos adecuados para películas sopladas, todavía hay una necesidad de una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, que proporcione velocidades de producción mejoradas. Además, todavía hay una necesidad de un método de producción de una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, que proporcione velocidades de producción mejoradas.

### Sumario de la Invención

- 30 La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, y las películas hechas a partir de las mismas.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas que comprende el producto para mezcla en estado fundido de: (a) desde 0,5 al 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad con una densidad en el intervalo de desde 0,915 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde mayor de 0,8 a menor de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 6 a 10; (b) 90 por ciento o más en peso de una composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina, en donde la composición interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una Constante de Distribución de Comonomero (CDC, por sus siglas en inglés) en el intervalo de desde 75 a 200, una insaturación de vinilo de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 2 a 20; una densidad en el intervalo de desde 0,903 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en un intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minuto, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 1,8 a 3,5, una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de desde 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 1.000 C; (c) opcionalmente un agente de neutralización a base de hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; (e) y opcionalmente uno o más antioxidantes.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película soplada que comprende la composición de mezcla de polietileno, como la descrita anteriormente.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprende la composición de mezcla de polietileno, como la descrita anteriormente.

- 50 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un dispositivo de recipiente que comprende: (a) uno o más sustratos; y (b) una o más capas que comprende una o más películas sopladas que comprende la composición de mezcla de polietileno, como la descrita anteriormente.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o un dispositivo de contenedor, según

cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora en al menos un 3 por ciento en relación a un polietileno lineal de baja densidad similar.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o un dispositivo de contenedor, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que la composición de mezcla del polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido a través de  $^{13}\text{C}$  RMN, que indica la presencia del carbono  $\text{C}_3$  de la ramificación de  $\text{C}_5$  en el componente de LDPE.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o un dispositivo de contenedor, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para películas sopladas, una película soplada, un artículo y/o un dispositivo de contenedor, según cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

#### Breve descripción de los dibujos

20 Para el propósito de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es ejemplar; se entiende, sin embargo, que esta invención no está limitada a los precisos y mostrados instrumentos y disposiciones.

La **Figura 1** muestra el espectro de  $\text{C}^{13}$  RMN entre 32,6 y 32,9 ppm para un polietileno de baja densidad.

#### Descripción Detallada de la Invención

25 La presente invención proporciona una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada, y las películas realizadas a partir de la misma. El término "composición de mezcla de polietileno", como se usa en la presente invención, se refiere a una mezcla física de al menos un polietileno de baja densidad y un polietileno lineal de baja densidad, como se describe en la presente invención.

30 La composición de mezcla de polietileno adecuada para la película soplada según la presente invención comprende el producto para mezcla en estado fundido de: (a) desde el 0,5 al 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad con una densidad en el intervalo de desde 0,915 a 0,935  $\text{g}/\text{cm}^3$ , y un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en el intervalo de desde mayor de 0,8 a menor de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 6 a 10; (b) 90 por ciento o más en peso de una composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina con una Constante de Distribución de Comonomero (CDC, por sus siglas en inglés) en el intervalo de desde 75 a 200, una insaturación de vinilo de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 2 a 20; una densidad en el intervalo de desde 0,903 a 0,950  $\text{g}/\text{cm}^3$ , un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en un intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 1,8 a 3,5, una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de desde 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 1.000 C; (c) opcionalmente un agente de neutralización a base de hidrotalcita; (d) opcionalmente uno o más agentes de nucleación; (e) y opcionalmente uno o más antioxidantes.

45 La composición de mezcla de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,903 a 0,950  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Todos los valores y subintervalos de 0,903 a 0,950  $\text{g}/\text{cm}^3$  se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,903, 0,905, 0,910, 0,915  $\text{g}/\text{cm}^3$  a un límite superior de 0,925, 0,930, 0,940, 0,945, o 0,950  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno puede tener una densidad en el intervalo de desde 0,917 a 0,925  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; o como alternativa, de 0,918 a 0,922  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; o como alternativa, de 0,919 a 0,921  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

50 La composición de mezcla de polietileno tiene un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en el intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minutos. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 5 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice en estado fundido ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5, o 0,8 g/10 minutos, a un límite superior de 1, 2, 3, 4, o 5 g/10 minutos. Por ejemplo, la composición de mezcla de polietileno puede tener un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en el intervalo de desde 0,2 a 5 g/10 minutos; o como alternativa, de 0,2 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, de 0,5 a 2 g/10 minutos.

55 La composición de mezcla de polietileno de la invención proporciona una mayor resistencia en estado fundido, una mejor estabilidad de burbuja y una mas alta velocidad de salida, así como propiedades ópticas mejoradas.

En una realización, la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido a través de  $^{13}\text{C}$  RMN lo que indica la presencia del carbono  $\text{C}_3$  de una ramificación de  $\text{C}_5$  o de amilo en el componente de LDPE (por sus siglas en inglés).

- 5 En otra realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento, por ejemplo del 15 al 45 por ciento, en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

En otra realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento, por ejemplo del 10 al 30 por ciento, en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

- 10 En otra realización, cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora en al menos un 3 por ciento, por ejemplo del 3 al 10 por ciento, en relación a un polietileno de baja densidad lineal similar.

#### Componente de Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

- 15 La composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada según la presente invención comprende menos del o igual al 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés); por ejemplo, del 0,5 al 4 por ciento en peso; o como alternativa, del 0,5 al 3 por ciento en peso; o como alternativa, del 1 al 3,5 por ciento de peso. El polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo de desde 0,915 a 0,935  $\text{g/cm}^3$ , por ejemplo, de 0,915 a 0,925  $\text{g/cm}^3$ ; o como alternativa, de 0,918 a 0,922  $\text{g/cm}^3$ . El polietileno de baja densidad tiene un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en el intervalo desde mayor de 0,8 a menor de o igual a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 1 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, de 1,5 a 2,5 g/10 minutos. El polietileno de baja densidad tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 6 a 10; por ejemplo, de 6 a 9,5; o como alternativa, de 6 a 9; o como alternativa, de 6 a 8,5; o como alternativa, de 7,5 a 9. Estas composiciones de polietileno de baja densidad están disponibles comercialmente, por ejemplo, de The Dow Chemical Company.

- 25 El LDPE tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1.000 átomos de carbono y/o hasta 4 por 1.000 átomos de carbono.

#### Componente LLDPE

- 30 La composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada según la presente invención comprende un 90 por ciento o más en peso de la composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés)); por ejemplo, del 96 al 99,5 por ciento en peso; o como alternativa, del 97 al 99,5 por ciento en peso; o como alternativa, del 96,5 al 99 por ciento de peso. La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina (polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)) comprende (a) menos del o igual al 100 por ciento, por ejemplo, al menos 70 por ciento, o al menos 80 por ciento, o al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 30 por ciento, por ejemplo, menos del 25 por ciento, o menos del 20 por ciento, o menos del 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. El término "composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" se refiere a un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles del monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

- 40 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefinas normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefinas pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina de ejemplo 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. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina se puede seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

- 45 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracteriza por tener una Constante de Distribución de Comonómero en el intervalo de desde mayor de 45 a 400, por ejemplo de 75 a 300, o de 75 a 200, o de 85 a 150, o de 85 a 125.

La composición de polímero a base de etileno se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de desde 2 a 20, por ejemplo, de 2 a 10, o de 2 a 6, o de 2,5 a 4.

- 50 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,903 a 0,950  $\text{g/cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,903, 0,905, 0,908, 0,910 o 0,912  $\text{g/cm}^3$  a un límite superior de 0,925, 0,935, 0,940, 0,945 o 0,950  $\text{g/cm}^3$ .

- 55 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de desde 1,8 a 3,5. Por ejemplo, la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede ser desde un límite inferior de 1,8, 2, 2,1 o 2,2 a un límite superior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,2 o 3,5.

La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice en estado fundido ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice en estado fundido ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2, 0,5 o 0,8 g/10 minutos a un límite superior de 1,2, 1,5, 1,8, 2,0, 2,2, 2,5, 3,0, 4,0, 4,5 o 5,0 g/10 minutos.

5 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un peso molecular ( $M_w$ ) en el intervalo de 50.000 a 250.000 daltons. Por ejemplo, el peso molecular ( $M_w$ ) puede ser desde un límite inferior de 50.000, 60.000, 70.000 daltons a un límite superior de 150.000, 180.000, 200.000 o 250.000 daltons.

La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo de menos de 4, por ejemplo, menos de 3, o de 2 a 2,8.

10 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una insaturación de vinilo de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polímero a base de etileno.

La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una frecuencia de ramificación de cadena larga en el intervalo de desde 0,02 a 3 ramificaciones de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 1.000 C.

15 En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende menos de o igual a 100 partes, por ejemplo, menos de 10 partes menos de 8 partes, menos de 5 partes, menos de 4 partes, menos de 1 parte, menos de 0,5 partes o menos de 0,1 partes, en peso de residuos de complejo de metal restantes de un sistema de catalizador que comprende un complejo de metal de un ariloxiéter polivalente por un millón de partes de la composición de polímero a base de etileno. Los residuos del complejo de metal restante del sistema de catalizador que comprende un complejo de metal de un ariloxiéter polivalente en la composición del polímero a base de etileno se pueden medir mediante fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), que se calibra con patrones de referencia. Los gránulos de resina del polímero se pueden moldear por compresión a temperatura elevada en placas con un espesor de aproximadamente 1,905 cm (3/8 de pulgada) para la medición de rayos x en un método preferido. A concentraciones muy bajas del complejo de metal, tales como por debajo de 0,1 ppm, el ICP-AES (por sus siglas en inglés) debería ser un método adecuado para determinar los residuos del complejo de metal presentes en la composición de polímero a base de etileno.

20

25 La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más de otros polímeros y/o uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como  $TiO_2$  o  $CaCO_3$ , opacificantes, nucleadores, coadyuvantes de procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores de UV, anti-bloques, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, retardantes de fuego, agentes anti-microbianos, agentes reductores del olor, agentes anti hongos, y combinaciones de los mismos. La composición de polímero a base de etileno puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición de polímero a base de etileno que incluye tales aditivos.

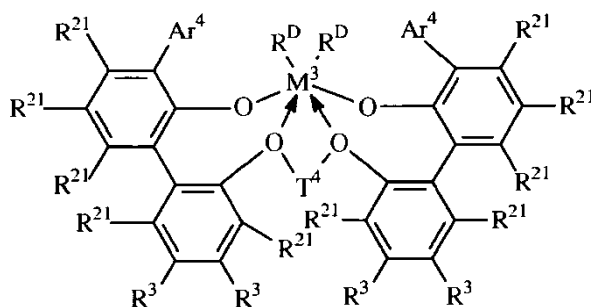
30

35 En una realización, la composición de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un perfil de distribución de comonomero que comprende una distribución monomodal o una distribución bimodal en el intervalo de temperatura de desde 35 °C a 120°C, excluyendo la purga.

40 Se puede emplear cualquier proceso de reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir la composición de polímero a base de etileno. Tales procesos de reacción de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase gas, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución, y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores por lotes en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

45 En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se prepara a través de un procedimiento que comprende las etapas de: (a) polimerizar etileno y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un primer catalizador para formar un polímero a base de etileno semi-cristalino en un primer reactor o en una primera parte de un reactor de varias partes; y (b) hacer reaccionar etileno recién suministrado y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un segundo catalizador que comprende un catalizador organometálico formando de ese modo una composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina en al menos otro reactor o en una parte posterior de un reactor de varias partes, en donde al menos uno de los sistemas de catalizador en la etapa (a) o (b) comprende un

50 complejo de metal de un ariloxiéter polivalente que se corresponde con la fórmula:



en donde  $M^3$  es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

$Ar^4$  es independientemente en cada caso un grupo arilo de  $C_{9-20}$  sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en alquilo; cicloalquilo; y grupos arilo; y derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituídos de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carece de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

$T^4$  es independientemente en cada caso un grupo alquileno de  $C_{2-20}$ , cicloalquileno o cicloalquenileno, o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;

$R^{21}$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o grupo di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

$R^3$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar hidrógeno, o dos grupos  $R^3$  juntos en el mismo anillo de arileno o un grupo  $R_3$  y un grupo  $R_{21}$  juntos en el mismo o diferente anillo de arileno que forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o se unen a dos anillos de arileno diferentes entre sí; y

$R^D$  es independientemente en cada caso halógeno o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o los 2 grupos  $R^D$  juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadieno, dieno, o poli(hidrocarbilsilil) silileno.

La composición de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina se puede producir a través de una polimerización en disolución según el siguiente procedimiento ejemplar.

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza y estrecho intervalo de punto ebullición disponible comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E de Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como uno de alto grado de pureza y no se purifica de forma adicional. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza a través de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente a 5,17 MPa (750 psig). La alimentación del disolvente y del comonómero (1-octeno) se presuriza a través de una bomba desplazamiento mecánico positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,17 MPa (750 psig). Los componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente por lotes a las concentraciones específicas de los componentes con el disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente 5,17 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico, y se controlan independientemente con sistemas de control de válvulas automatizadas por ordenador.

El sistema de reactor de polimerización en disolución en continuo puede consistir en dos bucles controlados independientemente, no adiabáticos, isotérmicos y llenos de un líquido circulante que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones de nueva aportación de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes del catalizador. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno en cada reactor se controla independientemente en su temperatura en cualquier punto entre 5 °C a 50 °C y por lo general a 40 °C haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero de nueva aportación a los reactores de polimerización se puede alinear manualmente para añadir el comonómero en una de estas tres opciones: al primer reactor, al segundo reactor, o al disolvente en común y después dividirlo entre los reactores en proporción a la fracción de alimentación de disolvente. La alimentación de nueva aportación total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos localizaciones por reactor con volúmenes de reactor más o menos iguales entre cada localización de inyección. La alimentación de nueva aportación se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del total del caudal másico de la alimentación de nueva aportación. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de sistemas de inyección especialmente diseñados y se inyectan cada uno por separado en la misma localización relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del primer componente del catalizador se controla por computador para mantener la concentración del monómero en el

reactor a un valor específico. Los dos componentes del cocatalizador se alimentan en base a las relaciones molares específicas calculadas para el primer componente del catalizador. Inmediatamente después de cada localización del inyección de nueva aportación (ya sea de alimentación o de catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos. El contenido de cada reactor se hace circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar la mayor parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del líquido refrigerante que es la responsable del mantenimiento del ambiente de reacción isotérmica a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo. El efluente procedente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador, y el polímero fundido) sale del primer bucle de reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor a un valor específico) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. A medida que la corriente sale del reactor, se pone en contacto con un agente de desactivación, por ejemplo, agua, para detener la reacción. Además, en este punto se pueden añadir varios aditivos tales como antioxidantes. La corriente pasa luego a través de una serie de elementos de mezcla estáticos para dispersar uniformemente el agente de desactivación del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador, y el polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en su preparación para la separación del polímero de los otros componentes de la reacción de menor punto de ebullición. La corriente entra entonces en un sistema de separación y de desgasificación en dos etapas donde el polímero se elimina de disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente de reciclado se purifica antes de entrar de nuevo al reactor. La masa fundida de polímero separada y desgasificada se bombea a través de una boquilla diseñada especialmente para su granulación bajo el agua, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca, y se transfiere a una tolva.

#### **Aditivos**

La composición de mezcla de polietileno puede comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes de neutralización a base de hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores del color, uno o más colorantes, uno o más lubricantes, una o más cargas, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más adyuvantes de procesamiento, uno o más estabilizadores UV, y/o combinaciones de los mismos. La composición de mezcla de polietileno puede comprender cualquier cantidad de dichos aditivos. La composición de mezcla de polietileno puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso total de la composición de mezcla de polietileno.

#### **Producción**

La composición de mezcla de polietileno se prepara a través de cualquier proceso de mezcla en estado fundido convencional, tal como extrusión a través de una extrusora, por ejemplo, una extrusora de un único tornillo o de doble tornillo. El LDPE, LLDPE, y opcionalmente uno o más aditivos se pueden mezclar en estado fundido en cualquier orden a través de una o más extrusoras para formar una composición uniforme de mezcla de polietileno.

#### **Aplicaciones**

La composición de mezcla de polietileno se puede conformar en una película a través de, por ejemplo, un proceso de película soplada. En una realización, cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora en al menos un 3 por ciento en relación a un polietileno lineal de baja densidad lineal similar; o como alternativa, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad. En una realización, la composición de mezcla de polietileno se puede conformar en una estructura de película de soplado de múltiples capas. En otra realización, la composición de mezcla de polietileno se puede conformar en una estructura de película soplada de una sola capa o en una de múltiples capas asociada con uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas según la presente invención se pueden usar como películas de laminación, donde la película de polietileno soplado se lamina adhesivamente a un sustrato tal como películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP, por sus siglas en inglés) o películas de polietileno tereftalato orientado biaxialmente (BOPET, por sus siglas en inglés), películas de revestimiento, telas sellantes, películas retráctiles, películas para estirar, etc. Las películas sopladas según la presente invención tienen un espesor en el intervalo de desde 0,00076 a 0,01227 cm (0,3 a 5 milésimas de pulgada), por ejemplo, 0,00127 a 0,0127 cm (0,5 a 5 milésimas de pulgada).

#### **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no están destinados a limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que cuando la composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora en al menos un 3 por

ciento en relación a un polietileno lineal de baja densidad similar; o como alternativa, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad; o como alternativa, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

## 5 Composición de la Invención 1

La Composición de la invención 1 es una composición de mezcla de polietileno que comprende el producto para mezcla en estado fundido de (a) 3 por ciento en peso de un componente de polietileno de baja densidad (LDPE) con un índice en estado fundido ( $I_2$ ) de aproximadamente 1,85 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm<sup>3</sup>, descrito de forma adicional en la Tabla 1, proporcionado por The Dow Chemical Company; y (b) 97 por ciento en peso de un componente de polietileno lineal de baja densidad 1 (LLDPE 1) (que incluye 900 partes de DHT-4A por un millón de partes del LLDPE 1), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un proceso de polimerización en disolución en una configuración de reactores duales conectados en serie en presencia de un sistema de catalizador que comprende un complejo de metal de un ariloxiéter polivalente, como el descrito anteriormente, con un índice en estado fundido ( $I_2$ ) de aproximadamente 0,91 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup>, y descrito de forma adicional en la Tabla 1. Se miden las propiedades de la Composición de la Invención 1, y se recogen en la Tabla 2.

### Composición Comparativa A

La Composición Comparativa A es un polietileno lineal de baja densidad 1 (LLDPE 1), que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado a través de un proceso de polimerización en disolución en una configuración de reactores duales conectados en serie en presencia de un sistema de catalizador que comprende un complejo de metal de un ariloxiéter polivalente, como el descrito anteriormente, con un índice en estado fundido ( $I_2$ ) de aproximadamente 0,91 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup>, y descrito de forma adicional en la Tabla 1. Se miden las propiedades de la Composición Comparativa 1, y se recogen en la Tabla 2.

### Películas de la Invención 1

Las Composiciones de la Invención 1 se conforman en las Películas de la Invención 1 a través de un proceso de película soplada basado en las condiciones del proceso recogidas en la Tabla 3. Las Películas de la Invención 1, películas monocapa, se prueban para sus propiedades, y los resultados se recogen en la Tabla 4. Las propiedades de las películas recogidas en la Tabla 4 son para películas hechas a la máxima velocidad (aproximadamente 2,728 kg/h/cm (15,3 lb/h/pulgada) o 173,27 kg/h (382 lb/h)).

### 30 Películas Comparativas A

Las Composiciones Comparativas A se conforman en la Película Comparativa A a través de un proceso de soplado de película basado en las condiciones del proceso recogidas en la Tabla 3. La Película Comparativa A, una película monocapa, se prueba para sus propiedades, y los resultados se recogen en la Tabla 4. Las propiedades de la película recogidas en la Tabla 4 son para películas hechas a la máxima velocidad (aproximadamente 2,637 kg/h/cm (14,8 lb/h/pulgada) o 167,83 kg/h (370 lb/h)).

### Métodos de Prueba

Los métodos de prueba son los siguientes:

#### Índice en estado fundido

Los índices en estado fundido ( $I_2$  y  $I_{10}$ ) se midieron según la norma ASTM D-1238 a 190°C y a cargas de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente. Sus valores se recogen en g/10 min.

#### Densidad

Las muestras para la medición de la densidad se prepararon según la norma ASTM D4703. Las mediciones se realizaron dentro de una hora del prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

#### Reología de cizallamiento dinámico

45 Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en aire. La muestra se sacó luego de la prensa y se colocó sobre la mesa para enfriarla.

Las mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante se realizaron en un reómetro de tensión controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante al menos 30 minutos antes poner a cero el hueco. La muestra se colocó en la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas luego se aproximaron a 2 mm, se recortó la muestra, y luego se inició la prueba. El método tiene incorporado un retraso adicional de cinco



minutos, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s a cinco puntos por intervalo de decena. La amplitud de tensión se mantuvo consistente a un 10 %. La respuesta a la deformación se analizó en términos de amplitud y fase, y a partir de la misma se calcularon el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), el módulo complejo ( $G^*$ ), la viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ), y  $\tan(\delta)$  o  $\tan \delta$ .

#### Resistencia en Estado Fundido

Las mediciones de la resistencia en estado fundido se realizan en un Gottfert Rheotens 71.97 (Goettfert Inc.; Rock Hill, Carolina del Sur) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida de polímero a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud del capilar/diámetro del capilar) de 15.

Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se desplaza a una velocidad constante de pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura estándar del ensayo es de 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente a un conjunto de rodillos de contacto de aceleración localizados a 100 mm por debajo de la boquilla con una aceleración de 2,4 mm/segundo<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registra como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en estado fundido se recoge como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura de la hebra. En las mediciones de la resistencia en estado fundido se usaron las siguientes condiciones: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro del capilar = 2,0 mm; longitud del capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

#### Determinación de la Cristalinidad por DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se puede usar para medir la cristalinidad de una muestra a una temperatura dada para un intervalo amplio de temperaturas. Para realizar las pruebas de los Ejemplos se usa un DSC modelo Q1000 de TA (TA Instruments, New Castle, DE) equipado con un accesorio de refrigeración RCS (por sus siglas en inglés, Sistema de Refrigeración Refrigerado) y un módulo de toma de muestras automático. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Cada muestra se prensa en una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 175°C; la muestra fundida luego se enfría al aire a temperatura ambiente (~25 °C). Se corta una muestra de 3 a 10 mg del material frío en un disco de 6 mm de diámetro, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (alrededor 50 mg), y se cierra doblando los bordes. A continuación, la muestra se analiza para su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando y disminuyendo la temperatura de la muestra para crear una respuesta frente al perfil de temperatura. En primer lugar la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene en un estado isotérmico durante 3 minutos con el fin de eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación, la muestra se enfría luego a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene a -40°C durante 3 minutos. La muestra luego se calienta a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas del enfriamiento y la del segundo calentamiento. Los valores determinados son la temperatura pico de fusión ( $T_m$ ), la temperatura pico de cristalización ( $T_c$ ), el calor de fusión ( $H_f$ ), y el % de cristalinidad para las muestras de polietileno calculado usando la siguiente Ecuación:

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

El calor de fusión ( $H_f$ ) y la temperatura pico de fusión se recogen a partir de la segunda curva de calentamiento. La temperatura pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

#### Cromatografía de Permeación en Gel a Alta Temperatura

El Sistema de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC, por sus siglas en inglés) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Waters (Milford, Mass) (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido)) equipado con un refractómetro diferencial in situ (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector de infra-rojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). La recogida de datos se realiza usando el programa informático TriSEC, versión 3, de Viscotek y un Administrador de Datos de 4 canales DM400 de Viscotek. El sistema está equipado también con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas HT803 de 13 micras y 30 cm de largo de Shodex o cuatro columnas empaquetadas con un tamaño de poro mixto de 20 micrones y 30 cm de Polymer Labs (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de las muestras se hace funcionar a 140°C y el compartimento de las columnas se hace funcionar 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 para la preparación de las muestras contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se fija a 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas del GPC se calibra mediante la circulación de 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (MW, por sus siglas en inglés) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se compran de Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000 y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se hacen pasar primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares picos de los patrones de poliestireno se convierten a peso molecular de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci. Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{Polietileno}} = A \times (M_{\text{Poliestireno}})^B,$$

donde M es el peso molecular del polietileno o del poliestireno (según se señala), y B es igual a 1,0. Se sabe por los expertos en la técnica que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno amplio. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener los valores del peso molecular, tales como la distribución del peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés, o  $M_w/M_n$ ), y las estadísticas relacionadas (generalmente referidas como resultados de GPC convencional o resultados de cc-GPC), se define en la presente invención como el método modificado de Williams y Ward.

### <sup>13</sup>C RMN

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d<sub>2</sub>/ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M de Cr(AcAc)<sub>3</sub> a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm 1001-7 de Norell, y luego se purga en una cámara de N<sub>2</sub> durante 2 horas. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 150°C usando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar su homogeneidad. Los datos se recogieron usando un espectrómetro de 400 MHz de Bruker equipado con una criosonda de alta temperatura DUL de Bruker Dual. Los datos se recogieron a 57-80 horas por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 7,3 s (tiempo de retardo de 6 s + tiempo de adquisición 1,3 s), ángulos de oscilación de 90 grados, desacoplamiento restringido inverso con una temperatura de la muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron sobre muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de su inserción en el cargador de muestras del RMN caliente (125°C), y se dejaron equilibrar térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la adquisición de los datos. El número de ramificación se calculó a partir de la integral de la región del pico a 32,7 ppm y su relación relativa al pico de LDPE puro.

### Método de Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF)

El análisis de la distribución del comonomero se realiza con Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF, por sus siglas en inglés) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007)). Se usa ortodichlorobenceno (ODCB, por sus siglas en inglés) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT, por sus siglas en inglés) como disolvente. La preparación de la muestra se hace con módulo de toma de muestras automático a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperatura del CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es 0,50 ml/min. Los datos se recogen a un punto de dato/segundo.

La columna CEF se rellena con perlas de vidrio por The Dow Chemical Company de 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 1/8 pulgadas. Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty por la solicitud de The Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 ml. La calibración de la temperatura de columna se lleva a cabo usando una mezcla de polietileno lineal Material de Referencia Estándar del NIST 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de la elución de manera que el polietileno lineal 1475a del NIST tenga una temperatura pico a 101,0°C, y el Eicosano tenga una temperatura pico de 30,0°C. La resolución de la columna del CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal 1475a del NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, ≥ 97,0 %, 1 mg/ml). Se logra una separación de la línea base del hexacontano y del polietileno 1475a del NIST. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) con respecto al área del 1475a del NIST, de 67,0 a 110,0°C, es de 50 a 50, y la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es <1,8 % en peso. La resolución de la columna CEF se define por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura Pico del 1475a NIST} - \text{Temperatura Pico del Hexanocontano}}{\text{Anchura a la Mitad de la Altura del 1475a NIST} + \text{Anchura a la Mitad de la Altura del Hexanocontano}}$$

donde la resolución de columna es de 6,0.

### Método de la Constante de la Distribución del Comonomero (CDC)

La Constante de la Distribución del Comonomero (CDC, por sus siglas en inglés) se calcula a partir del perfil de la distribución del comonomero por CEF. La CDC se define como el Índice de la Distribución del Comonomero dividido por el Factor de Forma de la Distribución del Comonomero multiplicando por 100, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CDC = \frac{\text{Índice de la Distribución del Comonomero}}{\text{Factor de Forma de la Distribución del Comonomero}} = \frac{\text{Índice de la Distribución del Comonomero}}{\text{Mitad de la Anchura/Stdev}} * 100$$

5 El Índice de la Distribución del Comonomero representa la fracción total en peso de cadenas del polímero con el contenido de comonomero que varía del 0,5 del contenido mediano del comonomero ( $C_{\text{mediano}}$ ) al 1,5 del  $C_{\text{mediano}}$  de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de la Distribución del Comonomero se define como una relación de la mitad de la anchura del perfil de distribución del comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de la distribución del comonomero desde la temperatura pico ( $T_p$ ).

10 La CDC se calcula a partir del perfil de la distribución del comonomero por CEF, y la CDC se define como el Índice de la Distribución del Comonomero dividido por el Factor de Forma de la Distribución del Comonomero multiplicado por 100 como se muestra en la siguiente Ecuación:

$$CDC = \frac{\text{Índice de la Distribución del Comonomero}}{\text{Factor de Forma de la Distribución del Comonomero}} = \frac{\text{Índice de la Distribución del Comonomero}}{\text{Mitad de la Anchura/Stdev}} * 100$$

15 en donde el Índice de la Distribución del Comonomero representa la fracción total en peso de las cadenas del polímero con el contenido de comonomero que varía del 0,5 del contenido mediano del comonomero ( $C_{\text{mediano}}$ ) al 1,5 del  $C_{\text{mediano}}$  de 35,0 a 119,0°C, y en donde el Factor de Forma de la Distribución del Comonomero se define como una relación de la mitad de la anchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de la distribución del comonomero desde la temperatura pico ( $T_p$ ).

La CDC se calcula según los siguientes pasos:

20 (A) Obtener una fracción de peso a cada temperatura ( $T$ ) ( $w_T(T)$ ) de 35,0°C a 119,0°C con un aumento del paso de temperatura de 0,200°C a partir del CEF según la siguiente Ecuación:

$$\int_{35}^{119,0} w_T(T) dT = 1$$

(B) Calcular la temperatura mediana ( $T_{\text{mediana}}$ ) en la fracción de peso acumulado de 0,500, según la siguiente Ecuación:

$$\int_{35}^{T_{\text{mediana}}} w_T(T) dT = 0,5$$

25 (C) Calcular el correspondiente contenido mediano del comonomero en % en moles ( $C_{\text{mediano}}$ ) a la temperatura mediana ( $T_{\text{mediana}}$ ) usando la curva de calibración del contenido del comonomero según la siguiente Ecuación:

$$\ln(1 - \text{Contenido de Comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

$$R^2 = 0,997$$

30 (D) Construir una curva de calibración del contenido del comonomero usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido del comonomero, es decir, se analizan con CEF once materiales de referencia con una distribución estrecha de comonomero (distribución de comonomero monomodal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con un  $M_w$  promedio de peso de 35.000 a 115.000 (medido a través de GPC convencional) a un contenido de comonomero que varía del 0,0 % en moles al 7,0 % en moles en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales del CEF;

(E) Calcular la calibración del contenido de comonomero usando la temperatura pico ( $T_p$ ) de cada material de referencia y su contenido de comonomero; La calibración se calcula a partir de cada material de referencia según la siguiente Ecuación:

$$\ln(1 - \text{Contenido de Comonomero}) = -\frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533$$

$$R^2 = 0,997$$

en donde:  $R^2$  es la constante de correlación;

(F) Calcular el Índice de la Distribución del Comonomero a partir de la fracción de peso total con un contenido de comonomero que varía del  $0,5 \cdot C_{mediano}$  al  $1,5 \cdot C_{mediano}$ , y si  $T_{mediana}$  es mayor de  $98,0^\circ\text{C}$ , el Índice de la Distribución del Comonomero se define como 0,95;

- 5 (G) Obtener la altura de pico máximo del perfil de la distribución del comonomero por CEF buscando en cada punto de dato el pico más alto desde  $35,0^\circ\text{C}$  a  $119,0^\circ\text{C}$  (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico más bajo de temperatura); la mitad de la anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la temperatura trasera a la mitad de la altura del pico máximo, la temperatura delantera a la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde  $35,0^\circ\text{C}$ , mientras que la temperatura trasera a la mitad del pico máximo se busca hacia atrás desde  $119,0^\circ\text{C}$ , en el caso de una distribución bimodal bien definida donde la diferencia en las temperaturas pico es igual a o mayor de 1,1 veces la suma de la mitad de la anchura de cada pico, la mitad de la anchura de la composición del polímero a base de etileno de la invención se calcula como la media aritmética de la mitad de la anchura de cada pico;
- 10
- 15 (H) Calcular la desviación estándar de la temperatura (*Stdev*, por sus siglas en inglés) según la siguiente Ecuación:

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35,0}^{119,0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

#### Método de Medición de la Viscosidad de Cizallamiento Cero por Fluencia

20 Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen a través de pruebas de fluencia realizadas en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Delaware) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a  $190^\circ\text{C}$ . El horno del reómetro se fija a la temperatura de la prueba durante al menos 30 minutos antes de ponerlo a cero. A la temperatura de la prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja que alcance el equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja luego a  $50 \mu\text{m}$  por encima de la separación de prueba deseada (1,5 mm). Se recorta cualquier material superfluo y se baja la placa superior a la separación deseada. Las mediciones se realizan bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de fluencia predeterminado se establece durante 2 horas.

25

Se aplica una tensión de cizalla baja constante de 20 Pa para la totalidad de las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento en estado estacionario es lo suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Para las muestras en este estudio las velocidades de cizallamiento en estado estacionario resultantes están en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la ventana del tiempo del último 10 % de la representación de  $\log(J(t))$  vs.  $\log(t)$ , donde  $J(t)$  es el cumplimiento de la fluencia y  $t$  es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor de 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, y entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple con el criterio dentro de las 2 horas. La velocidad de cizallamiento en el estado estacionario se determinó a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la ventana del tiempo del último 10% de la representación de  $\epsilon$  vs.  $t$ , donde  $\epsilon$  es la deformación. La viscosidad a cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizallamiento en estado estacionario.

30

35

Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo una prueba de cizallamiento oscilante de amplitud reducida antes y después del ensayo de fluencia sobre la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s. Se comparan los valores de la viscosidad compleja de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de la viscosidad a 0,1 rad/s es mayor del 5 %, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y se descarta el resultado.

40

La **Relación de Viscosidad de Cizallamiento Cero** (ZSVR, por sus siglas en inglés) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV, por sus siglas en inglés) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ( $M_w\text{-gpc}$ ) según la siguiente Ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3,65}}$$

45 El valor de ZSV se obtiene a partir de la prueba de fluencia a  $190^\circ\text{C}$  a través del método descrito anteriormente. El valor del  $M_w\text{-GPC}$  se determina mediante el método GPC convencional. La correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su  $M_w\text{-GPC}$  se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Una descripción para la relación ZSV- $M_w$  se puede encontrar en ANTEC proceeding: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.;

Reichek, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

**Método <sup>1</sup>H RMN**

5 Se añaden 3,26 g de disolución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE, por sus siglas en inglés) y percloroetileno (50:50, p:p) con 0,001 M de Cr<sup>3+</sup>. La disolución en el tubo se purga con N<sub>2</sub> durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja reposar a temperatura ambiente durante la noche para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110°C con agitación. Las muestras están libres de aditivos que puedan contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como erucamida.

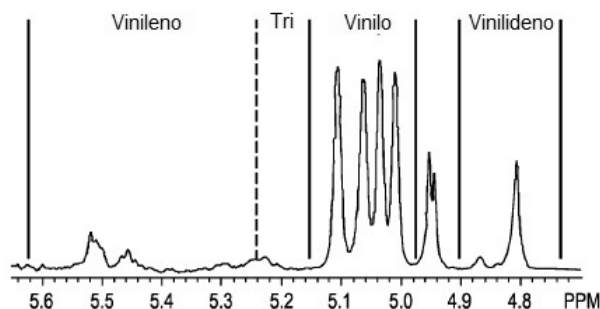
10 El <sup>1</sup>H RMN se realiza con una criosonda de 10 mm a 120°C con un espectrómetro AVANCE 400 MHz de Bruker.

Se realizan dos experimentos para obtener la insaturación: el experimentos de control y el experimento de doble presaturación.

15 Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, y la línea de base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del <sup>1</sup>H residual del TCE se establece en 100, y se usa la I<sub>total</sub> integral de -0,5 a 3 ppm como la señal de la totalidad del polímero en el experimento de control. El número de grupos CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>, en el polímero se calcula de la siguiente manera:

$$NCH_2 = I_{total}/2$$

20 Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, y la línea de base se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del <sup>1</sup>H residual del TCE se establece en 100, y las integrales correspondientes a las insaturaciones (I<sub>vinileno</sub>, I<sub>trisustituido</sub>, I<sub>vinilo</sub> y I<sub>vinilideno</sub>) se integraron en base a la región mostrada en el siguiente gráfico



El número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calculan:

25 
$$N_{vinileno} = I_{vinileno}/2$$

$$N_{trisustituido} = I_{trisustituido}$$

$$N_{vinilo} = I_{vinilo}/2$$

$$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2$$

La unidad de insaturación/1.000.000 átomos de carbono se calcula de la siguiente manera:

30 
$$N_{vinileno} / 1.000.000 C = (N_{vinileno}/NCH_2) * 1.000.000$$

$$N_{trisustituido} / 1.000.000 C = (N_{trisustituido}/NCH_2) * 1.000.000$$

$$N_{vinilo} / 1.000.000 C = (N_{vinilo}/NCH_2) * 1.000.000$$

$$N_{vinilideno} / 1.000.000 C = (N_{vinilideno}/NCH_2) * 1.000.000$$

35 El requisito para el análisis por RMN de la insaturación incluye: el nivel de cuantificación es 0,47 ± 0,02/ 1.000.000 carbonos para Vd2 con 200 exploraciones (adquisición de datos de menos de 1 hora, incluyendo el tiempo para ejecutar el experimento de control) con 3,9 % en peso de la muestra (para la estructura Vd2, ver Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de alta temperatura de 10 mm. El nivel de cuantificación se define como la relación de señal a ruido de 10.

La referencia del desplazamiento químico se establece en 6,0 ppm para la señal del <sup>1</sup>H del protón residual del TCE-d<sub>2</sub>. El control se ejecuta con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1.64s, D1 14s. El experimento

de la doble presaturación se ejecuta con una secuencia de pulso modificado, O1P 1.354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57dB, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4,SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s. A continuación se muestran las secuencias de pulsos modificados para la insaturación con un espectrómetro AVANCE 400 MHz de Bruker:

```

;lc1prf_zz
Prosol relations=<lcnmr>
#include <Avence.incl>

"d12=20u"
"d11=4u"

1 ze
d12 pl21:f2
2 30m
d13
d12 pl9:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 pl1:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph 1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

```

5

### Condiciones de las Pruebas de la Películas

En las películas producidas se miden las siguientes propiedades físicas:

- **Turbidez Total:** Las muestras medidas para la turbidez total se muestren y prepararon según la norma ASTM D 1746. Para la prueba se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner EE.UU., Columbia, MD).
- **Brillo a 45°:** Norma ASTM D-2457.
- **Módulo Secante al 1 % - MD (en la dirección de la máquina, por sus siglas en inglés) y CD (en la dirección transversal, por sus siglas en inglés):** Norma ASTM D-882
- **Resistencia al Desgarro Elmendorf en MD y CD:** Norma ASTM D-1922.
- **Resistencia al Impacto por Dardo:** Norma ASTM D-1709, Método A
- **Resistencia a la Punción:** La resistencia a la punción se mide en un Modelo 4201 de Instron con el programa informático Sintech Testworks Versión 3.10. El tamaño de la muestra es de 15,24 cm x 15,24 cm (6" x 6") y se hacen 4 mediciones para determinar un valor medio de la punción. La película se acondiciona durante 40 horas después de la producción de la película y al menos 24 horas en un laboratorio ASTM controlado. Se usa una célula de carga de 45,35 kg (100 libras) con un soporte de muestra redondo de 81,03 cm<sup>2</sup> (12,56 pulgadas<sup>2</sup>). La sonda de punción es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 cm (½ pulgada) de diámetro con una longitud de recorrido máxima de 19,05 cm (7,5 pulgadas). No hay longitud de referencia; la sonda está lo más cerca posible, pero sin tocar, la muestra. La velocidad de la cruceta usada es de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto). El espesor se mide en el centro de la muestra. El espesor de la película, la distancia recorrida por la cruceta, y la carga máxima se usan para determinar la punción por el programa informático. La sonda de punción se limpia usando un "Kim- wipe" después de cada espécimen.

### Determinación de la Velocidad Máxima de Salida de la Película Soplada

Las muestras de película se recogen a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada es 113,3 kg/h (250 lb/h) que es igual a una velocidad de salida de 1,78 kg/h/cm de circunferencia de boquilla (10 lb/h/pulgada de circunferencia de boquilla). Téngase en cuenta que el diámetro de la boquilla usada para los ensayos de salida máxima es una boquilla de 20,32 cm (8 pulgadas) de modo que para la velocidad controlada, como un ejemplo, la conversión entre lb/h y lb/h/pulgada de circunferencia de boquilla se muestra en la Ecuación 3. Del mismo modo, una ecuación de este tipo se puede usar para otras velocidades, como la velocidad máxima,

30

sustituyendo la velocidad máxima en la Ecuación 3 por la velocidad normal de 113,3 kg/h (250 lb/h) para determinar los kg/h/cm de circunferencia de boquilla (lb/h/pulgada de circunferencia de boquilla).

$$\text{lb/h/pulgada de Circunferencia de Boquilla} = (250 \text{ lb/h}) / (8 * \pi) = 10 \quad (\text{Eq. 3})$$

5 La velocidad máxima para una muestra dada se determina aumentando la velocidad de salida en el punto donde estabilidad de la burbuja es el factor limitante. El perfil de la extrusora se mantiene para ambas muestras (velocidad estándar y velocidad máxima), sin embargo la temperatura de fusión es mayor para las muestras de velocidades máximas debido a la mayor velocidad de cizallamiento. La velocidad máxima se determina maximizando el enfriamiento interno de la burbuja y el enfriamiento externo a través del anillo de aire. La estabilidad máxima de la burbuja se determina tomando la burbuja en un punto donde se observa una cualquiera de las siguientes cosas (a) 10 la burbuja no permanecía estable en el anillo de aire (b) la burbuja comenzaba a perder su forma (c) la burbuja empezaba a inhalar y exhalar o (d) la altura de la línea de congelación se volvía inestable. En ese momento se reduce la velocidad a donde la burbuja se vuelve a colocar en el anillo de aire mientras se mantiene la forma de la burbuja y una altura de línea congelada consistente y luego se recoge una muestra. El enfriamiento sobre la burbuja se ajusta ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se toma como la velocidad máxima de salida 15 mientras se mantiene la estabilidad de la burbuja.

Se produjeron películas monocapa. El diámetro de la boquilla es de 20,32 cm (8 pulgadas), la abertura de la boquilla es de 0,1778 cm (70 milésimas de pulgada), la relación de soplado es 2,5, y se usa enfriamiento interno de la burbuja.

**Tabla 1**

	<b>Unidades</b>	<b>Componente de LDPE</b>	<b>Componente de LLDPE</b>
<b>Densidad</b>	g/cm <sup>3</sup>	0,919	0,918
<b>I<sub>2</sub></b>	g/10 min	1,85	0,91
<b>I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub></b>		14,3	8,1
<b>Viscosidad (0,1 rad/s)</b>	Pa·s	8,863	10.118
<b>Viscosidad (1,0 rad/s)</b>	Pa·s	4.639	7.037
<b>Viscosidad (10 rad/s)</b>	Pa·s	1.658	4.075
<b>Viscosidad (100 rad/s)</b>	Pa·s	464	1.761
<b>Tan Delta (0,1 rad/s)</b>		3,1	6,0
<b>Resistencia en Estado Fundido</b>	cN	9,2	3,6
<b>M<sub>n</sub></b>	g/mol	11.628	38.419
<b>M<sub>w</sub></b>	g/mol	94.485	91.409
<b>M<sub>z</sub></b>	g/mol	321.061	177.320
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>		8,13	2,38
<b>T<sub>m1</sub> (DSC)</b>	°C	109,2	112,8
<b>T<sub>c1</sub> (DSC)</b>	°C	95,6	99,7
<b>T<sub>c2</sub> (DSC)</b>	°C		66,7
<b>Calor de Fusión</b>	J/g	136,8	129,6

	Unidades	Componente de LDPE	Componente de LLDPE
Insaturación de Vinilo	Por 1.000 Carbonos	---	0,122
CDC	---	---	103
ZSVR	---	---	3,0

Tabla 2

Propiedad del Polímero	Unidades	Composición de la Invención 1	Composición Comparativa A
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,919	0,918
I <sub>2</sub>	g/10 min	0,89	0,91
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>		8,3	8,1
Viscosidad (0,1 rad/s)	Pa·s	10.807	10.118
Viscosidad (1,0 rad/s)	Pa·s	7.188	7.037
Viscosidad (10 rad/s)	Pa·s	3.983	4.075
Viscosidad (100 rad/s)	Pa·s	1.668	1.761
Tan Delta (0,1 rad/s)		5,3	6,0
Resistencia en Estado Fundido	cN	5,3	3,6
M <sub>n</sub>	g/mol	36.080	38.419
M <sub>w</sub>	g/mol	91.296	91.409
M <sub>z</sub>	g/mol	182.056	177.320
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		2,53	2,38
T <sub>m1</sub> (DSC)	°C	113,5	112,8
T <sub>c1</sub> (DSC)	°C	100,1	99,7
T <sub>c2</sub> (DSC)	°C	66,1	66,7
Calor de fusión	J/g	130,4	129,6

Tabla 3

Fabricación Película	Unidades	Película de la Invención 1	Película Comparativa A
Velocidad Máxima de Salida	kg/h (lb/h)	2,728 (382)	2,637 (370)



ES 2 582 327 T3

Fabricación Película	Unidades	Película de la Invención 1	Película Comparativa A
Velocidad Máxima de Salida	kg/h/cm (lb/h/pulgada)	27.100 (15,3)	26.220 (14,8)
Mejora de la Velocidad sobre CE-A	%	3,2	0
Velocidad del Tornillo (RPM)	RPM	49,4	48,9
Altura de la Línea de Congelación (FLH-pulgada)	cm (pulgada)	177,8 (70)	175,3 (69)
Aire Externo (%)	%	45,4	50
Aire de Salida IBC (%)	%	98,7	96,3
Aire de Alimentación (%)	%	36,5	35,5
% Corriente de Carga Completa	%	5	6
Potencia	kw (HP)	6 (8)	4,5 (6)
Cilindro P1 (MPa psi)	MPa (psi)	35,5 (5.150)	35,2 (5.110)
Cilindro P2 (MPa psi)	MPa (psi)	40,6 (5.890)	40,4 (5.860)
Cilindro P3 (MPa psi)	MPa (psi)	36,3 (5.260)	35,7 (5.180)
Presión del Tamiz (MPa psi)	MPa (psi)	34,1 (4.950)	34,1 (4.940)
Presión del Adaptador (MPa psi)	MPa (psi)	17,3 (2.510)	17,4 (2.520)
Temperatura de Fusión	°C (°F)	231,7 (449)	230 (446)
Perfil de Temperatura (°C °F)			
Cilindro T1	°C (°F)	176,7 (350)	176,7 (350)
Cilindro T2	°C (°F)	218,3 (425)	218,3 (425)
Cilindro T3	°C (°F)	193,3 (380)	193,3 (380)
Cilindro T4	°C (°F)	162,8 (325)	192,8 (325)
Cilindro T5	°C (°F)	173,9 (345)	173,9 (345)
Temperatura del Tamiz	°C (°F)	221,1 (430)	221,1 (430)
Temperatura del Adaptador	°C (°F)	229,4 (445)	229,4 (445)
Temperatura del Bloque	°C (°F)	221,1 (430)	221,1 (430)
Temperatura de la Boquilla Inferior	°C (°F)	226,7 (440)	226,7 (440)
Temperatura de la Boquilla Interior	°C (°F)	226,7 (440)	226,7 (440)

<b>Fabricación Película</b>	<b>Unidades</b>	<b>Película de la Invención 1</b>	<b>Película Comparativa A</b>
<b>Temperatura de la Boquilla Superior</b>	°C (°F)	226,7 (440)	226,7 (440)

**Tabla 4**

<b>Propiedades de la Película</b>	<b>Unidades</b>	<b>Película de la Invención 1</b>	<b>Película Comparativa A</b>
<b>Espesor de Película</b>	cm (mil)	0,005 (2,0)	0,005 (2,0)
<b>Resistencia al Impacto por Dardo- (Método A)</b>	g	385	508
<b>Desgarro: Elmendorf-MD</b>	g/cm (g/mil)	111023 (282)	125196 (318)
<b>Desgarro: Elmendorf-CD</b>	g/cm (g/mil)	204330 (519)	196850 (500)
<b>Punción</b>	N·m/cm <sup>3</sup> (ft*lb/pulgada <sup>3</sup> )	26,80 (323)	27,21 (328)
<b>Turbidez Total</b>	%	8,7	13,7
<b>Brillo</b>	%	60,7	49,6
<b>Módulo Secante - CD (1%)</b>	MPa (psi)	224,65 (32.582)	225,36 (32.686)
<b>Módulo Secante - MD (1%)</b>	MPa (psi)	209,7 (30.414)	202,35 (29.349)

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada que comprende el producto de mezcla en estado fundido de:
- 5 desde 0,5 al 4 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad con una densidad en el intervalo de desde 0,915 al 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y un índice en estado fundido (I<sub>2</sub>) en el intervalo de desde mayor de 0,8 a menor de o igual a 5 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) en el intervalo de desde 6 a 10;
- 10 90 por ciento o más en peso de una composición de interpolímero de etileno/α-olefina con una Constante de Distribución de Comonomero en el intervalo de desde 75 a 200, una insaturación de vinilo de menos de 0,15 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición del polímero a base de etileno; una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 2 a 20; una densidad en el intervalo de desde 0,903 a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, un índice en estado fundido (I<sub>2</sub>) en un intervalo de desde 0,1 a 5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) en el intervalo de desde 1,8 a 3,5; y
- 15 opcionalmente un agente de neutralización a base de hidrotalcita;
- opcionalmente uno o más agentes de nucleación;
- y opcionalmente uno o más antioxidantes.
2. La composición de mezcla de polietileno de la Reivindicación 1, en donde cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la velocidad de salida se mejora en al menos un 3 por ciento en relación a un polietileno lineal de baja densidad similar.
- 20 3. Una película soplada que comprende la composición de mezcla de polietileno de la Reivindicación 1.
4. Un artículo que comprende una o más películas sopladas que comprenden la composición de mezcla de polietileno de la Reivindicación 1.
5. Un dispositivo de contenedor que comprende:
- 25 (a) uno o más sustratos; y
- (b) una o más capas que comprende una o más películas sopladas que comprende la composición de mezcla de polietileno de la Reivindicación 1.
6. Una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en donde la composición de mezcla de polietileno tiene un pico a 32,7 ppm medido a través de <sup>13</sup>C RMN, lo que indica la presencia del carbono C<sub>3</sub> de la ramificación de C<sub>5</sub> en el componente de LDPE.
- 30 7. Una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en donde cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, la turbidez total se mejora en al menos un 15 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.
- 35 8. Una cualquiera de las Reivindicaciones anteriores, en donde cuando dicha composición de mezcla de polietileno se conforma en una película a través de un proceso de película soplada, el brillo se mejora en al menos un 10 por ciento en relación a una película soplada que consiste esencialmente en un polietileno lineal de baja densidad.

ES 2 582 327 T3

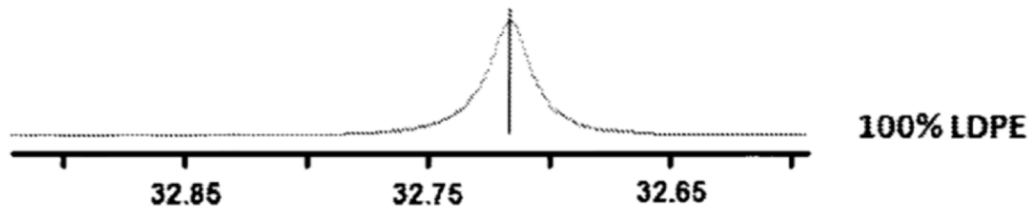


Figura 1