

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 766**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 210/02** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08F 210/16** (2006.01)  
**C08F 4/659** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 53/02** (2006.01)  
**C08F 10/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2010 PCT/US2010/040759**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11002986**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10730331 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2448757**

54 Título: **Polímero etilénico y su uso**

30 Prioridad:

**01.07.2009 US 222367 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PATEL, RAJEN;  
COTTON, ROBERT;  
BAKER, SHARON;  
JAIN, PRADEEP;  
WANG, JIAN;  
SIMS, JEFFREY;  
HUANG, TIANZI y  
LEHR, MATTHEW**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 589 766 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**

Polímero etilénico y su uso

**Antecedentes de la invención**

5 Los polímeros catalizados por metaloceno se han comercializado durante varios años, y se usan en muchas aplicaciones de uso final, tales como empaquetado, higiene personal, automoción, solado, adhesivos, fibras, fibras no tejidas, películas, láminas y tejidos. Los polímeros catalizados por metaloceno tienen ciertas ventajas, tal como distribuciones estrechas de peso molecular. Algunos de los polímeros catalizados por metaloceno son polímeros homogéneos que tienen ramificación de cadena larga que mejora su capacidad de procesado. Sin embargo, los polímeros catalizados por metaloceno se someten aún a degradación bajo luz ultravioleta y tienen características de reticulado que hacen su uso en ciertas aplicaciones más exigente. Además, esos polímeros catalizados por metaloceno que tienen niveles relativamente altos de ramificado de cadena larga muestran típicamente pobre fortaleza de termosellado y/o una estrecha ventana de sellado, que les vuelve menos útiles en ciertas aplicaciones de película.

15 Polímeros catalizados por metaloceno conocidos incluyen tanto (a) los polímeros de etileno sustancialmente lineales, ramificados de forma homogénea ("SLEP") que se preparan usando catalizadores de geometría limitada ("Catalizador CGC"), tal como se describe en los documentos USP 5.272.236 y USP 5.278.272 y WO93/08221, además de los polímeros de etileno lineales homogéneos ("LEP") que se preparan usando otro metaloceno (denominado "catalizadores bis-CP"). Diversos grados de SLEPs, que tienen una variedad de densidades e índices de fluidez, están disponibles comercialmente desde The Dow Chemical Company como elastómeros de poliolefina ENGAGE™ o plastómeros AFFINITY™. Varios grados de LEPs están disponibles comercialmente desde ExxonMobil Chemical Company como polímeros EXACT™ o EXCEED™. El documento WO 2007/136496 se refiere a un procedimiento de polimerización en disolución de polietileno a alta temperatura.

20 Una característica de los polímeros catalizados por metaloceno es que tienen un nivel significativo (típicamente en exceso de 300 wppm) de insaturación residual, estando esa insaturación en varias combinaciones y cantidades de uno o más de los siguientes grupos insaturados:

vinilo, vinilideno, vinileno, vinilo-3, y vinilos tri-sustituídos.

30 Dichas insaturaciones residuales, y particularmente los grupos vinilo-3, se cree que contribuyen a la degradación del polímero a largo plazo, además de a dificultades en el control de cualquiera o ambos de reticulado deseado en algunas aplicaciones o reticulado indeseado (tal como la formación de geles) en otras aplicaciones de uso final (tal como películas).

Además, para aplicaciones en película, es deseable tener una amplia ventana de unión térmica (intervalo de temperatura) además de temperatura de iniciación del termosellado relativamente baja.

**Breve compendio de la invención**

En un primer aspecto de la invención, se proporciona el polímero etilénico como se define por la reivindicación 1.

35 Esta invención se refiere a nuevas resinas de polietileno esencialmente lineal que tienen un nivel muy bajo de ramificación de cadena larga. Dichas resinas tienen I10/I2 (medido a 190°C) de aproximadamente 5,8 a aproximadamente 6,5, preferiblemente de aproximadamente 5,9 a aproximadamente 6,5; una relación de viscosidad de corte cero (ZSV) de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,3, preferiblemente de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,2, lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,1 y Mw/Mn de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,4, preferiblemente de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 2,3. Dichas resinas pueden tener índice de fusión (190°C, 2,16 kg de carga) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 gramos/10 minutos, preferiblemente de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 12. Dichas resinas pueden tener también un punto de fusión DSC definido por la relación,

45  $T_m (\text{°C}) \leq (-7914,1 * (\text{densidad})^2) + (15301 * \text{densidad}) - 7262,4$ , donde la densidad está en g/cc. La densidad de los polímeros puede ser de aproximadamente 0,857 g/cc a 0,905 g/cc, preferiblemente de aproximadamente 0,865 g/cc a 0,905 g/cc, lo más preferiblemente de aproximadamente 0,885 g/cc a 0,905 g/cc.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra datos de termosellado para dos polímeros etilénicos de la invención transformados en capas de película y para un ejemplo comparativo.

**50 Descripción detallada de la invención**

Definiciones

"Composición", como se usa, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, además de los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

"Mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usa, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede estar o no en fases separadas. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas en mezcla o combinación en estado fundido) o a nivel micro (por ejemplo, por formación simultánea en el mismo reactor).

"Lineal", como se usa, se refiere a polímeros donde el esqueleto polimérico del polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, por ejemplo, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 de ramificaciones largas por 1000 carbonos.

"Polímero" se refiere a una composición polimérica preparada mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico "polímero" abarca así el término "homopolímero", empleado habitualmente para referirse a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se define. El término "polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" es indicativo de interpolímeros como se describe.

"Interpolímero", como se usa, se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (empleado normalmente para referirse a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

"Polímero etilénico" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener uno o más comonómeros.

El término "interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (en base a la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una  $\alpha$ -olefina.

#### Métodos de ensayo y medidas

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

Índices de fusión y relación de índice de fusión: El índice de fusión ( $I_2$ ) de un polímero se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos, y el índice de fusión ( $I_{10}$ ) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. La relación de índice de fusión ( $I_{10}/I_2$ ) es una relación de estos dos índices de fusión.

Calorimetría de barrido diferencial: La calorimetría de barrido diferencial (DSC) puede usarse para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero durante un amplio intervalo de temperatura. Para realizar este análisis se usa, por ejemplo, el DSC Q1000 de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un muestreador automático. Durante el ensayo se usa un caudal de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona como masa fundida en una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría después al aire a temperatura ambiente (~25°C). Se extrae una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una cápsula de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y se cierra por plegado de los bordes. Se realiza entonces el análisis para determinar sus propiedades térmicas. El comportamiento térmico de la muestra se determina subiendo y bajando la temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y se mantiene a la misma temperatura de -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150°C (este es la rampa "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y de segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos finales de la línea de base desde el comienzo de la cristalización a -20°C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos finales de la línea de la línea base desde -20°C al final de la fusión. Los valores determinados son pico de temperatura de fusión ( $T_m$ ), pico de temperatura de cristalización ( $T_c$ ), calor de fusión ( $H_f$ ) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando:

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

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

Medidas de peso molecular por cromatografía de permeación en gel de triple detector (3D-GPC)

5 El sistema 3D-GPC consiste en un Modelo 210 de Polymer Laboratories (Shropshire, RU) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir detector de dispersión de luz de láser en 2 ángulos Modelo 2040 de Precision Detectors (Amherst, MA) y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R de Viscotek (Houston, TX). El ángulo de 15 grados del detector de dispersión de luz se usa con propósitos de cálculo. La toma de datos puede realizarse usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3 y un Gestor de datos DM400 Viscotek de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Las columnas GPC de alta temperatura adecuadas tales como columnas de 30 cm de Polymer Labs de empaquetado de tamaño de poro mixto de 10 micras (Mixto-B). El compartimiento del carrusel de las muestras se opera a 145°C y el compartimiento de la columna se opera a 145°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,025 g de polímero en 20 mL de disolvente. El disolvente cromatográfico contiene 100 ppm y el disolvente de preparación de la muestra contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se burbujan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente cada 30 minutos mientras se mantienen a 160°C durante 2,5~3,0 horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se ajusta a 1 mL/minuto.

20 El conjunto de columna de GPC se calibra antes de hacer pasar el polímero haciendo pasar veinte patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 g/mol y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, RU). Se preparan los patrones de poliestireno a 0,005 g en 20 mL de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 g/mol y 0,001 g en 20 mL de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a temperatura ambiente con agitación suave durante cuatro horas. Las mezclas de patrones estrechos se hacen pasar primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Se genera un calibrado logarítmico de peso molecular usando un ajuste polinómico de quinto orden como una función de volumen de elución. Los pesos moleculares absolutos se obtuvieron de manera coherente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys. 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, páginas 113-136, Elsevier, Oxford, NY (1987)). El factor de respuesta del detector láser y el viscosímetro se determinaron usando el valor certificado para el peso molecular promedio en peso (52.000 g/mol,  $dn/dc=0,104$  mL/g) y la viscosidad intrínseca (1,01 dL/g) de NIST 1475. La constante de masa del detector del índice de refracción diferencial se determinó usando el área bajo la curva, la concentración y el volumen de inyección del homopolímero de polietileno ancho. Las concentraciones cromatográficas se asumieron lo suficientemente bajas para eliminar el direccionamiento de los efectos del 2º coeficiente Virial (efectos de la concentración en el peso molecular).

35 La aproximación sistemática para la determinación de cada ajuste del detector se implementó de una manera coherente con lo publicado por Balke, Mourey, et. Al (Mourey y Balke, Chromatography Polym. Cap. 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym. Cap. 13, (1992)), usando datos obtenidos a partir de los tres detectores mientras se analiza un homopolímero de poliestireno lineal ancho y los patrones de poliestireno estrechos.

40 Determinación de  $g'(HMW)/g'(LMW)$

La  $g'$  se definió como la relación de viscosidad intrínseca medida  $[\eta]$  del polímero dividida por la viscosidad intrínseca  $[\eta]_{lineal}$  de un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular. Un valor de  $g'$  se usa a menudo para la indicación de la ramificación en un polímero. Para el propósito de esta invención,  $g'$  se define como el mismo nivel del comonomero para el polímero inventivo y el polímero lineal.

Un valor de  $g'(HMW)/g'(LMW)$  es una medida de la diferencia de nivel de ramificación entre los intervalos de peso molecular mayor y menor. Para polímeros lineales, el valor de  $g'(HMW)/g'(LMW)$  es igual a 1,0 y para el polímero ramificado este valor es menor que 1,0.

50 El valor  $g'(HMW)/g'(LMW)$  se calculó usando 3D-GPC. Se calculó un valor de  $g'_i$ , el valor de  $g'$  en la fracción  $i^o$  en la distribución de peso molecular del polímero. La curva de distribución de peso molecular del polímero se normalizó y se calculó la fracción de peso al  $i^o$  peso molecular.

El  $g'(HMW)$  se calculó mediante el valor medio pesado de  $g'$  calculado para el 30% de polímero con mayor peso molecular,

$$g'(HMW) = \frac{\sum_i (g'_i \times w_i)}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i (g'_i \times w_i)}{0,30}$$

aquí  $w_i$  es la fracción  $f^o$  de polímeros en el 30% de polímeros con el mayor peso molecular, y  $g'$  es el valor  $[\eta]/[\eta]_{lineal}$  en la misma fracción  $f^o$ .

El  $g'(LMW)$  se calculó de la misma forma, donde  $w_j$  es la fracción  $f^o$  de polímeros en el 30% de polímeros con menor peso molecular.

$$g'(LMW) = \frac{\sum_j (g'_j \times w_j)}{\sum_j w_j} = \frac{\sum_j (g'_j \times w_j)}{0,3}$$

5

Método de viscosidad de corte cero por fluencia

Las muestras para mediciones de fluencia se prepararon en una prensa de sobremesa Tetrahedron programable. El programa mantuvo la fusión a 177°C durante 5 minutos a una presión de  $10^7$  Pa. Se retiró después el compartimiento a la mesa de trabajo para dejarlo enfriar a temperatura ambiente. Se troquelaron después las muestras de ensayo redondas de la placa usando una punzonadora y una boquilla portátil con un diámetro de 25 mm. La muestra tiene un espesor de aproximadamente 1,8 mm.

10

Se obtienen viscosidades de corte cero mediante los ensayos de fluencia que se realizan en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) usando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se fija a la temperatura de la prueba durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los dispositivos. A la temperatura de ensayo 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  $\mu$ m por encima de la separación de ensayo 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 pone para 2 horas.

15

Se aplica una tensión de corte baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de corte en estado estacionario es lo suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de corte en estado estacionario resultantes son del orden de  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup> para las muestras en este estudio. 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  $\log(J(t))$  frente a  $\log(t)$ , 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, entonces se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio la pendiente cumple con el criterio dentro de los 30 minutos. La velocidad de corte en el estado estacionario se determina 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  $\epsilon$  frente a  $t$ , donde  $\epsilon$  es la deformación. La viscosidad de corte cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de corte en estado estacionario.

20

25

30

Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo una prueba de corte oscilante de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma muestra de 0,1 a 100 rad/s al 10% de deformación. Se comparan los valores de la viscosidad compleja de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de 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.

35

Definición de ZSVR:

La relación de viscosidad de corte cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de corte cero (ZSV) del polímero inventivo a la ZSV de un material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente ( $M_{w-gpc}$ ) como se muestra en la siguiente Ecuación.

$$ZSVR = \frac{\eta_0}{\eta_{0L}}$$

40

El valor  $\eta_0$  (en Pa.s) se obtiene del ensayo de fluencia a 190°C por medio del método descrito anteriormente. Se sabe que la ZSV de polietileno lineal  $\eta_{0L}$  tiene dependencia de la ley de potencia en su  $M_w$  cuando el  $M_w$  es superior al peso molecular crítico  $M_c$ . Un ejemplo de dicha relación se describe en Karjala et al. (Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66<sup>a</sup>, 887-891) como se muestra en la ecuación posterior y se usa en la presente invención para calcular los valores de ZSVR.

45

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

El valor  $M_{w-gpc}$  en la ecuación (en g/mol) se determina usando el método de GPC como se define en la siguiente sección.

Determinación de  $M_{w-gpc}$

## ES 2 589 766 T3

5 Para obtener los valores  $M_{w-gpc}$ , el sistema cromatográfico consistió en o bien en un Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La columna y los compartimientos del carrusel se operaron a 140°C. Tres columnas Mixta-B de 10  $\mu\text{m}$  de Polymer Laboratories se usaron con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mL de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contenía 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160°C. El volumen de inyección usado fue 100 microlitros y el caudal fue 1,0 mL/min. El calibrado del conjunto de columna de GPC se realizó con veintidós patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha comprado en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares pico del estándar de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando

$$10 \quad M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Un polinomio de tercer orden se determinó para construir el calibrado logarítmico de peso molecular como una función del volumen de elución. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron usando el software Viscotek TriSEC versión 3.0. La precisión del peso molecular promedio en peso  $\Delta M_{w,2s}$  fue excelente a  $< 2,6\%$ .

15 Clasificación en gel de los polímeros.

Método/Descripción del ensayo GI200

Extrusor: Modelo OCS ME 20 disponible de OCS Optical Control Systems GmbH Wullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania o equivalente.

Parámetro Husillo estándar

L/D 25/1

Recubrimiento Cromo

Relación de compresión 3/1

Zona de alimentación 10D

Zona de transición 3D

Zona de medición 12D

Zona de mezcla ---

20 Boquilla de película moldeada: boquilla de cinta, 150 x 0,5 mm, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Cuchillo de aire: Cuchillo de aire OCS para fijar la película en el rodillo de enfriamiento, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Rodillos de enfriamiento de la película moldeada y unidad de enrollamiento: Modelo CR-8 de OCS, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Número de perfil		070	071	072
ÍNDICE DE FUSIÓN	dg/min	0,1-1,2	1,2-3,2	3,2-32
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	TODOS	TODOS	TODOS
Cuello	°C	25 ± 3	25±3	25 ± 3
Zona 1	°C	180±5	160±5	140±5
Zona 2	°C	240 ± 5	190±5	170±5
Zona 3	°C	260±5	200 ±5	175 ±5
Zona 4	°C	260±5	210 ±5	175±5
Adaptador	°C	260±5	225 ±5	180±5

## ES 2 589 766 T3

Boquilla	°C	260 ± 5	225 ±5	180±5
Tipo de husillo		Estándar	Estándar	Estándar
Velocidad del husillo	RPM	70±2	70±2	70±2
Flujo del cuchillo de aire	Nm <sup>3</sup> /h	6±2	6±2	6±2
Boquilla al rodillo de enfriamiento	mm	6±1	6±1	6±1
Boquilla al cuchillo de aire	mm	6±1	6±1	6±1
Velocidad de enfriamiento	m/min.	3±1	3±1	3±1
Temperatura de enfriamiento	°C	20±2	20±2	20±2
Velocidad de tensión	m/min.	6±2	6±2	6±2
Torque del enrollador	N	8±1	8±1	8±1
Temperatura del laboratorio	°C	23 ±2	23 ± 2	23±2
Humedad del laboratorio	%	<70	<70	<70
Anchura	mm	108±18	108±18	108±18
Espesor	µm	76±5	76±5	76±5

Contador de gel: Contador de gel de la línea OCS S-3 que consiste en una unidad de alumbrado, un detector CCD y un procesador de imagen con la versión 3.65e 1991-1999 del software del contador de gel, disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalentes. El contador de gel OCS FS-5 es equivalente.

### 5 GI200 instantáneo

Nota: GI significa "índice de gel". GI200 incluye todos los geles de  $\geq 200 \mu\text{m}$  de diámetro.

El GI200 instantáneo es la suma del área de todas las clases de tamaño en un ciclo de análisis:

$$X_j = \sum_{k=1}^4 A_{T,j,k}$$

donde:

10  $X_j$  = GI200 instantáneo ( $\text{mm}^2/24,6 \text{ cm}^3$ ) para el ciclo de análisis j

4 = número total de cláusulas de tamaño.

GI200

GI200 se define como el promedio de arrastre de los últimos veinte valores de GI200 instantáneo:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{20} X_j}{20}$$

15 donde:

$$\langle X \rangle = \text{GI200}(\text{mm}^2/24,6\text{cm}^3)$$

Un ciclo de análisis inspecciona  $24,6 \text{ cm}^3$  de película. El área correspondiente es  $0,324 \text{ m}^2$  para un espesor de película de  $76 \mu\text{m}$  y  $0,647 \text{ m}^2$  para un espesor de película de  $38 \mu\text{m}$ .

20 Medida de contenido en gel: cuando el interpolímero de etileno, ya sea solo o contenido en una composición está al menos parcialmente reticulado, se puede medir el grado de reticulado disolviendo la composición en un disolvente durante una duración especificada, y calculando el porcentaje de gel o de componente no extraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta cuando aumentan los niveles de reticulado.

Ramificado de cadena larga por 1000 carbonos: La presencia de ramificado de cadena larga puede determinarse en homopolímeros de etileno usando espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C y se cuantifica usando el método descrito por Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, V. 2&3, 285-297). Hay otras técnicas conocidas útiles para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo a los interpolímeros de etileno/1-octeno. Dos de dichos métodos ejemplares son la cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS) y la cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosimétrico diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de la ramificación de cadena larga y las teorías subyacentes se han documentado bien en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G. H. y Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949), y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) 103-112.

Ensayo de termosellado de películas: El ensayo de termosellado puede determinarse de acuerdo con la resistencia (Termosellado) de polímeros termoplásticos y mezclas que comprenden las superficies de sellado de redes flexibles como se referencia en la norma ASTM F-1921\_04.

Polímeros etilénicos de esta invención: Los polímeros etilénicos de esta invención son polímeros de peso molecular relativamente alto, de densidad relativamente baja, que tienen una única combinación de (A) una cantidad total relativamente baja de insaturación, y (B) una relación relativamente alta de grupos vinilo a grupos insaturados totales en la cadena polimérica, en comparación con polímeros etilénicos catalizados con metaloceno. Se cree que esta combinación da por resultado geles inferiores para aplicaciones de uso final (tal como películas) donde son importantes los geles inferiores, mejor estabilidad polimérica a largo plazo, para aplicaciones de uso final que necesitan reticulado, mejor control de ese reticulado, en cada caso mientras se mantiene un buen equilibrio de otras propiedades de rendimiento.

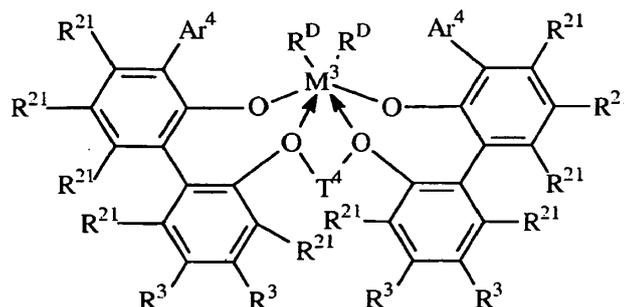
Los nuevos polímeros de esta invención son interpolímeros de etileno con al menos 0,1 por ciento en moles de uno o más comonómeros, preferiblemente al menos un comonómero de  $\alpha$ -olefina. El(los) comonómero(s) de  $\alpha$ -olefina puede(n) tener, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el comonómero de  $\alpha$ -olefina puede tener de 3 a 8 átomos de carbono. Comonómeros de  $\alpha$ -olefina ejemplares incluyen, aunque no están limitados a, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

Preparación de un polímero etilénico de esta invención

Para producir los polímeros etilénicos de esta invención se puede usar un procedimiento de polimerización en fase de disolución. Típicamente, dicho procedimiento se da en un reactor bien agitado tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 160 a aproximadamente 180°C, y a presiones de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 psi, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 750 psi. El tiempo de residencia en dicho procedimiento es típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos. Etileno, disolvente, catalizador y uno o más comonómeros se alimentan continuamente al reactor. Ejemplos de disolventes incluyen, aunque no están limitadas a isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. Luego se elimina la mezcla resultante de polímero con base de etileno y de disolvente del reactor y se aísla el polímero. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de líquido-vapor, y se recircula de nuevo en el sistema de polimerización.

Catalizadores adecuados para usar en la preparación de nuevos polímeros de esta invención incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que se adapte a la preparación de dichos polímeros en el tipo particular de procedimiento de polimerización, tal como procedimientos de polimerización en disolución, polimerización en lechada o polimerización en fase gaseosa.

En una realización, un polímero etilénico de esta invención se prepara en un procedimiento de polimerización en disolución usando un catalizador de polimerización que es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente que corresponde a la fórmula:



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

$Ar^4$  es independientemente en cada caso un grupo arilo  $C_{9-20}$  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- sustituidos 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, cicloalquileno o cicloalquenileno  $C_{2-20}$ , o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;

$R^{21}$  es independientemente en cada caso hidrógeno, halo, 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 arileno o un grupo  $R^3$  y un grupo  $R^{21}$  en el mismo o diferente anillo arileno forman juntos un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes; y

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

Dichos complejos metálicos de ariloxiéter polivalentes y sus síntesis se describen en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497, que usan los procedimientos de síntesis descritos en el documento US-A-2004/0010103. Entre los complejos metálicos de ariloxiéter polivalente preferidos están aquellos descritos como ejemplo 1 en el documento WO 2007/136496 y como ejemplo A10 en el documento WO 2007/136497. Cocatalizadores y condiciones de polimerización adecuadas para el uso de los complejos metálicos de ariloxiéter polivalente preferidos se describen también en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497.

El catalizador de polimerización del complejo metálico puede activarse para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores, preferiblemente un cocatalizador que forma cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Cocatalizadores adecuados para su uso son los aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, además de compuestos formadores de iones inertes, compatibles y no coordinantes. El denominado aluminóxano de metilo modificado (MMAO) o el trietilo de aluminio (TEA) también es adecuado para usar como cocatalizador. Una técnica para preparar dicho aluminóxano modificado se describe en la patente de EE.UU. núm. 5.041.584 (Crapo et al.). Los aluminóxanos también pueden hacerse como se describe en las patentes de EE.UU. núms. 5.542.199 (Lai et al.); 4.544.762 (Kaminsky et al.); 5.015.749 (Schmidt et al.); y 5.041.585 (Deavenport et al.).

Mezclas o compuestos poliméricos de esta invención: Varios polímeros naturales o sintéticos, y/u otros componentes; pueden mezclarse o combinarse con los nuevos polímeros de esta invención para formar las composiciones poliméricas de esta invención. Polímeros adecuados para mezclar con el polímero etilénico de la realización incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, que incluyen polímeros naturales y sintéticos. Polímeros sintéticos adecuados incluyen tanto polímeros con base de etileno, tales como polietileno de baja densidad (LDPE) de radical libre, de alta presión, como polímeros con base de etileno preparados con catalizadores de Ziegler-Natta, que incluyen polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (LLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), y polietileno de densidad muy baja (VLDPE), además de polímeros etilénicos de reactor múltiple (mezclas "en el reactor" de PE Ziegler-Natta y PE metaloceno, tal como los productos descritos en las Patentes de EE.UU. núms. 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)). Ejemplos comerciales de polímeros con base de etileno lineales incluyen copolímero de polietileno lineal de densidad ultra baja ATTANE™, resinas de polietileno DOWLEX™, y polietileno de densidad muy baja FLEXOMER™, todos disponibles en The Dow Chemical Company. Otros polímeros sintéticos adecuados incluyen polipropileno (tanto polipropileno de modificación de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros de etileno/propileno aleatorios), interpolímeros de etileno/dieno, etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros en bloque de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros con base de olefina homogéneos tales como plastómeros o elastómeros con base de etileno o con base de propileno pueden ser también útiles como componentes en mezclas o compuestos fabricados con los polímeros etilénicos de esta invención. Ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros con base de etileno, catalizados con metaloceno, homogéneos, incluyen plastómeros de poliolefina AFFINITY™ y elastómeros de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles de The Dow Chemical Company, y ejemplos comerciales de plastómeros y elastómeros con base de propileno homogéneos incluyen polímeros de rendimiento VERSIFY™, disponibles de The Dow Chemical Company, y polímeros VISTAMAX™ disponibles de ExxonMobil Chemical Company.

Las composiciones poliméricas de esta invención incluyen composiciones que comprenden, o están hechas de, el polímero etilénico de esta invención en combinación (tal como mezclas o compuestos, que incluyen productos de reacción) con uno o más componentes distintos, cuyos otros componentes pueden incluir, aunque no estar limitados a, materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición,

cargas, ceras, agentes de pegajosidad, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, extensores, agentes de reticulado, agentes de soplado y/o plastificadores. Dichas composiciones poliméricas pueden incluir poliolefinas termoplásticas (TPO), elastómeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) y/o mezclas poliméricas estirénicas/etilénicas. Los TPEs y TPVs pueden prepararse mezclando o combinando uno o más polímeros etilénicos de esta invención (que incluyen derivados funcionalizados de los mismos) con un elastómero opcional (que incluye copolímeros en bloque convencionales, especialmente un copolímero en bloque SBS o SEBS, o EPDM, o un caucho natural) y opcionalmente un agente de reticulado o vulcanizado. Una composición polimérica TPO de esta invención se prepararía mezclando o combinando uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con una o más poliolefinas (tal como polipropileno). Una composición polimérica TPE de esta invención se prepararía mezclando o combinando uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con uno o más elastómeros (tal como un copolímero en bloque estirénico o un copolímero en bloque de olefina, tal como el descrito en la Patente de EE.UU. núm. 7.355.089 (Chang et al.)). Una composición polimérica TPV de esta invención se prepararía mezclando o combinando uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con uno o más polímeros distintos y un agente de vulcanizado. Las composiciones poliméricas anteriores pueden usarse en la formación de un objeto moldeado, y opcionalmente en la reticulación del artículo moldeado resultante. Un procedimiento similar que usa componentes diferentes se ha descrito previamente en la patente de EE.UU. núm. 6.797.779 (Ajvani et al.).

Auxiliares de procesado: En ciertos aspectos de la invención, los auxiliares de procesado, tales como plastificadores, pueden incluirse también en la composición polimérica. Estos auxiliares incluyen, aunque no están limitados a, los ftalatos (tales como ftalato de dioctilo y ftalato de diisobutilo), aceites naturales (tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo), y resinas líquidas de la colofonia o de materias primas del petróleo. Clases ejemplares de aceites útiles como auxiliares de procesado incluyen el aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL® (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y el aceite nafténico SHELLFLEX® 371 (Shell Lubricants; Houston, Texas). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO® (Lyondell Lubricants; Houston, Texas).

Estabilizantes y otros aditivos: En ciertos aspectos de la invención, los polímeros etilénicos se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tal como IRGANOX® 1010 e IRGAFOS® 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión. Por ejemplo, la composición polimérica combinada puede comprender de 200 a 600 wppm de uno o más antioxidantes fenólicos, y/o de 800 a 1200 wppm de un antioxidante con base de fosfito, y/o de 300 a 1250 wppm de estearato de calcio. En otros aspectos de la invención, otros aditivos poliméricos se mezclan o combinan en las composiciones poliméricas, tales como absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes del fuego, plastificadores, auxiliares de procesado, lubricantes, estabilizantes, inhibidores del humo, agentes de control de la viscosidad y/o agentes anti-bloqueantes. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos de un 10 por ciento en peso combinado de uno o más de dichos aditivos, en base al peso del polímero etilénico.

Otros aditivos: Varios aditivos y adyuvantes distintos pueden mezclarse o combinarse con los polímeros etilénicos de esta invención para formar composiciones poliméricas, que incluyen cargas (tales como partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen partículas de nano-tamaño, tales como arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo), fibras orgánicas o inorgánicas (que incluyen fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, cable o malla de acero, y cuerdas de nailon o poliéster), agentes de pegajosidad, ceras y extensores oleicos (que incluyen aceites parafínicos o naftalénicos), a veces en combinación con otros polímeros naturales y/o sintéticos.

Agentes de reticulado: Para aquellas aplicaciones de uso final en que se desea reticular total o parcialmente el polímero etilénico de esta invención, puede usarse cualquiera de una variedad de agentes de reticulado. Algunos agentes de reticulado adecuados se describen en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook", Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001); Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2ª edición, Interscience Publishers (1968); y Daniel Seem, "Organic Peroxides," Vol. 1, Wiley-Interscience, (1970). Ejemplos no limitantes de agentes de reticulado adecuados incluyen peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción de aldehído-amina, ureas sustituidas, guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, azufre; imidazoles; silanos y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de agentes de reticulado de peróxido orgánico adecuados incluyen peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetales, peróxidos cíclicos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo, t-butilisopropiliden-peroxibenceno, 1,1-di-t-butil-peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano o una combinación de los mismos. En una realización, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo. Enseñanzas adicionales con respecto a los agentes de reticulado de peróxido orgánico se describen en C. P. Park, "Polyolefin Foam", Capítulo 9 del *Handbook of Polymer Foams and Technology*, editado por D. Klemper y K. C. Frisch, Hanser Publishers, páginas 198-204, Munich (1991). Ejemplos no limitantes de agentes de reticulado de azida adecuados incluyen azidoformiatos, tales como tetrametilenbis(azidoformiato); poliazidas aromáticas, tales como 4,4'-difenilmetanodiazida; y sulfonazidas, tales como p,p'-oxibis(bencenosulfonilazida). La descripción de agentes de reticulado de azida puede encontrarse en las Patentes de EE.UU. núms. 3.284.421 y 3.297.674. En algunas realizaciones, los agentes de reticulado son silanos. Se puede usar cualquier silano que se pueda inyectarse eficazmente y/o reticularse al interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina o a la mezcla de polímeros descrita en esta memoria.

Ejemplos no limitantes de agentes de reticulado de silano adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, tal como un grupo vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o gamma-(met)acriloxialilo, y un grupo hidrolizable tal como un grupo hidrocarbiloxi, hidrocarboniloxi e hidrocarbiloamino. Ejemplos no limitantes de grupos hidrolizables adecuados incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, alquilo y arilamino. En otras realizaciones, los silanos son los alcoxi silanos insaturados que se pueden injertar en el interpolímero. Algunos de estos silanos y sus métodos de preparación se describen más completamente en la patente de EE.UU. núm. 5.266.627. La cantidad de agente de reticulado puede variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza del polímero etilénico o de la composición polimérica a reticular, del agente de reticulado particular empleado, de las condiciones de procesado, de la cantidad de iniciador de injerto, de la aplicación final y de otros factores. Por ejemplo, cuando se usa viniltrimetoxisilano (VTMOS), la cantidad de VTMOS es generalmente de al menos aproximadamente 0,1 por ciento en peso, al menos aproximadamente 0,5 por ciento en peso o al menos aproximadamente 1 por ciento en peso, en base al peso combinado del agente de reticulado y el polímero etilénico o la composición polimérica.

Aplicaciones de uso final: El polímero etilénico de esta invención puede emplearse en una variedad de procedimientos de fabricación termoplástica convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa, cuyas películas pueden prepararse mediante procedimientos de moldeado por colada, soplado, calandrado o recubrimiento de extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; telas tejidas o no tejidas; y estructuras compuestas o laminadas hechas con cualquiera de los artículos precedentes.

Los polímeros etilénicos de esta invención (o bien solos o en mezclas o compuestos con otros componentes) pueden usarse en la producción de fibras, tales como fibras cortadas, fibras de estopa, multicomponente, recubrimiento/núcleo, torcidas y monofilamento. Procedimientos de formación de fibras adecuados incluyen las técnicas de hilado y de soplado en fusión, como se describe en las Patentes de EE.UU. núms. 4.340.563 (Appel et al.), 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Nohr et al.) y 4.322.027 (Reba), fibras de hilado en gel como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 4.413.110 (Kavesh et al.), telas tejidas y no tejidas, como se describe en la Patente de EE.UU. núm. 3.485.706 (May), o estructuras hechas de o con dichas fibras, que incluyen mezclas con otras fibras (tales como poliéster, nailon o algodón, e hilos o fibras estiradas, torcidas o rizadas) o en estructuras de composición o laminadas con materiales fibrosos o no fibrosos (tal como telas no tejidas o películas).

Los polímeros etilénicos de esta invención (o bien solos o en mezclas o compuestos con otros componentes) pueden usarse en una variedad de películas, que incluyen aunque no están limitados a películas retráctiles por claridad, películas retráctiles por colocación, películas estiradas por colada, películas de ensilado, películas termotráctiles, sellantes (que incluyen películas de termosellado), películas de bolsas autoportantes, películas de revestimiento y capa trasera de pañal.

Los polímeros etilénicos son especialmente útiles para hacer películas o capas de película, preferiblemente en donde la película o capa de película se termosella posteriormente para formar un enlace soldado térmicamente. Los polímeros etilénicos tienen preferiblemente un pico de termosellado en (N/pulgada) que es mayor que o igual a la cantidad ( $13 - 0,395 * l_2$ ) a una temperatura de barra de sellado de 90 a 140°C.

Los polímeros etilénicos de esta invención (o bien solos o en mezclas o compuestos con otros componentes) son también útiles en otras aplicaciones de uso final directo, tal como para recubrimientos de alambre y cable, en extrusión de láminas para operaciones de formado al vacío, y formando artículos moldeados, que incluyen artículos hechos por medio de cualquiera de las tecnologías de moldeo termoplástico conocidas, incluyendo procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado o rotomoldeo. Las composiciones poliméricas de esta invención también pueden conformarse en artículos fabricados usando otras técnicas convencionales de procesado de poliolefinas.

Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros etilénicos de esta invención (o bien solos o en mezclas o compuestos con otros componentes) incluyen películas y fibras; bienes de tacto suave, tales como mangos para cepillos de dientes y mangos de electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos y forros de zapatos); partes y perfiles interiores o exteriores de auto; bienes de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefina; tejidos recubiertos (tal como cuero artificial); mangueras; tuberías; burletes para ventanas; revestimientos para tapas; solados (tal como solado duro o blando y césped artificial); y modificadores del índice de viscosidad, además de modificadores del punto de vertido, para lubricantes.

El tratamiento adicional de los polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención puede realizarse para volverlos más adecuados para otros usos finales. Por ejemplo, las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) pueden formarse también usando polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención, tal como mediante un procedimiento de fabricación por dispersión. Las espumas que comprenden el polímero etilénico de la realización pueden formarse también, como se describe en la Publicación PCT núm. 2005/021622. Los polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención también pueden reticularse por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulado. Los polímeros

etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención también pueden modificarse químicamente, tal como por injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

## EJEMPLOS

### 5 Producción de resina

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de ebullición de marca registrada Isopar E y disponible comercialmente 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 un grado de alta pureza y no se purifica de forma adicional. La corriente de alimentación de monómero del reactor (etileno) se presuriza por medio de un compresor mecánico a por encima de la presión de reacción a 3619,75 KPa (525 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánico a por encima de la presión de reacción a 3619,75 KPa (525 psig). Los componentes catalíticos individuales se diluyen en carga manualmente a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan a por encima de la presión de reacción a 3619,75 kPa (525 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 reactor de polimerización en disolución continua consiste en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isoterma, circulante y controlado independientemente. El reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones frescas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor está controlado en su temperatura a cualquier punto entre 5°C a 50°C y típicamente a 25°C haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero fresco al reactor de polimerización se alimenta con la alimentación de disolvente. La alimentación fresca total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos posiciones con volúmenes de reactor más o menos iguales entre cada posición de inyección. La alimentación fresca se controla típicamente con cada inyector que recibe la mitad del total del caudal másico de la alimentación fresca. 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 posición relativa en el reactor sin tiempo de contacto anterior al reactor. La alimentación del componente catalítico principal se controla por ordenador 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 componente catalítico principal. Inmediatamente después de cada posición de inyección fresca (ya sea de alimentación o de catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática Kenics. 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 refrigerante responsable de mantener el medio de reacción isoterma a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo.

El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del bucle del primer reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable del mantenimiento de la presión del primer reactor a un valor especificado). Mientras la corriente sale el reactor se pone en contacto con agua para parar la reacción. Además, en este punto pueden añadirse varios aditivos tales como antioxidantes. La corriente pasa luego a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics 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 catalíticos y 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 desvolatilización en dos etapas donde el polímero se elimina de disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo al reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada 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. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero los gránulos de polímero sólido se dejan manualmente en una caja para el almacenaje. Cada caja contiene típicamente ~544,31 kg (~ 1200 libras) de gránulos de polímero.

Las partes no poliméricas eliminadas en la etapa de desvolatilización se pasan a través de varias piezas de equipo que separan la mayoría del etileno que se elimina del sistema a una unidad de destrucción de ventilación (se recicla en unidades de fabricación). La mayoría del disolvente se recicla de nuevo al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente puede tener aún co-monómero sin reaccionar en él que se refuerza con comonómero fresco antes de entrar de nuevo al reactor. Este refuerzo del co-monómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente reciclado puede tener aún algo de hidrógeno que se refuerza después con hidrógeno fresco para alcanzar el objetivo de peso molecular polimérico. Una cantidad muy

## ES 2 589 766 T3

pequeña de disolvente deja el sistema como un co-producto debido al vehículo disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de co-monómeros de grado comercial.

A menos que se afirme otra cosa, o que esté implícito en el contexto o sea lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

- 5 Muestra comparativa E y Ejemplos 6 y 7: Los polímeros etilénicos se preparan para comparar las propiedades de polímeros de etileno-octeno (Ejemplo comparativo E) preparado usando un catalizador de metaloceno conocido a las propiedades de polímeros de etileno-octeno (Ejemplos 6 y 7) de esta invención. Cada polímero etilénico se prepara en planta operando sustancialmente de acuerdo con la sección de producción de resina anterior.

La Tabla 1 describe las condiciones de polimerización usadas para producir cada uno de los copolímeros.

- 10 La Tabla 2 enumera varias propiedades de esos polímeros.

Tabla 1

Marcha	Ejemplo	Catalizador	MI (I <sub>2</sub> )	Densidad	Temp del reactor (C)	Relación de disolvente/C <sub>2</sub>	Conv. de C <sub>2</sub> (%)	Salida corregida de C <sub>2</sub> (g/L)	Conc. Polimero del reactor (% en peso)	% de H <sub>2</sub> en moles	Relación octeno/olefina
Lote XB1401E132	Comp. E	1301 /RIBS2/MMAO	0,98	0,901							
2009C03R09	6	6114/RIBS2/MMAO	1,13	0,900	120,9	4,49	86,5	15,2	19,31	1,075	40,98
2009C03R09140C	7	6114/RIBS2/MMAO	0,98	0,897	138,7	4,51	85,9	16,2	19,2	0,459	40,98

Nombre CAS para RIBS-2: Aminas, bis(alquilo de grasa hidrogenada)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)

Nombre CAS para DOC-6114: Zirconio, [2,2"-[1,3-propanodibis(oxi-kO)]bis[3",5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2-olato-kO]]dimetil-, (OC-6-33)-

MMAO = metilaluminoxano modificado

Nombre CAS para CGC 1301:

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador	Relación de flujo de fusión I10/I2	Mw	M <sub>n</sub>	Mw/Mn	Viscosidad de corte cero Pa-s 190C	Relación de ZSV	Punto de fusión de DCS (C)	g' (HMW)/g' (LMW)
Comp. E	1301 /RIBS2/MMAO	9,1	89760	36740	2,44	13029	4,75	98,5	0,950
6	6114/RIBS2/MMAO	6,3	99620	44540	2,24	7610	1,89	96,4	
7	6114/RIBS2/MMAO	6,4	103100	47080	2,19	8776	1,93	98,9	0,967

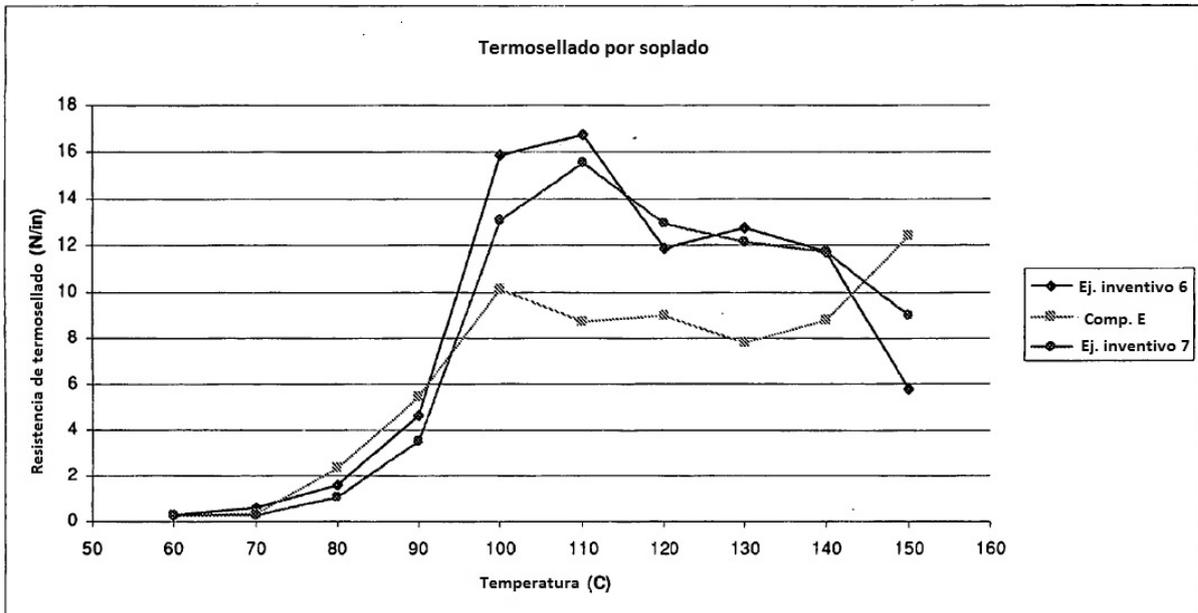
Las condiciones de fabricación de película se describen en la Tabla 3.

Tabla 3

ID de la muestra	EJEMPLO 6 Inventivo			Comparativa E Comparativa			Ejemplo 7 Inventiva			
Número de la marcha	09C03R09			XB1401E132			09C03R09 140°C			
	Coex			Coex			Coex			
	A - Ejemplo 6 w/ DOC 6114	B- ATTANE 4201/ AMPLIFY GR-205, 90/10	C - Ultramid C33LO1	A- Ejemplo comparativo E	B- ATTANE 4201/ AMPLIFY GR-205, 90/10	C - Ultramid C33LO1	A - Ejemplo 7 w/DOC- 6114	B- ATTANE 4201/ AMPLIFY GR-205, 90/10	C - Ultramid C33LO1	
Temperatura de fusión	C	184		225	185		226	185		225
Velocidad del husillo	rpm	66	72	49	66	72	49	66	72	49
Amperios del motor	A	4,8	6,5	2,2	4,1	6,3	2,2	4,9	6,9	2,3
Presión de fusión	bar	283	346	101	247	339	99	306	374	103
Velocidad de alimentación	kg/h	2,8	6,8	3,1	3	6	3	2,7	6	3,1
Estructura de la película										
Capa externa		C								
Núcleo		B								
Sellante		A								

Las películas resultantes se ensayaron para determinar su resistencia de termosellado durante un intervalo de temperaturas. La Tabla 7 enumera los datos resultantes. Figura 1: Muestra los datos de resistencia de termosellado para muestras de película soplada.

5



Preferiblemente, el pico de termosellado en (N/pulgada) es mayor que o igual a la cantidad  $(13 - 0,395 \cdot I_2)$  a una temperatura de barra de sellado de 90 a 140°C.

## ES 2 589 766 T3

Tabla 4: Datos de termosellado que está en el gráfico anterior

Ejemplo	60 C	70 C	80 C	90 C	100 C	110 C	120 C	130 C	140 C	150 C
Comp. E	0,242	0,356	2,34	5,49	10,12	8,71	8,97	7,78	8,79	12,42
6	0,264	0,604	1,59	4,67	15,86	16,71	11,90	12,70	11,75	5,81
7	0,258	0,276	1,08	3,51	13,03	15,52	12,92	12,12	11,70	9,00

5 Muestra comparativa E y Ejemplos 6 y 7: Tres polímeros etilénicos se preparan para comparar la resistencia de termosellado y las propiedades de la ventana de sellado de un polímero de etileno-octeno (Muestras comparativas E) preparado usando un catalizador de metalloceno de geometría restringida conocido a las propiedades de dos polímeros de etileno-octeno (Ejemplos 6 y 7) de esta invención cuando se fabrican en una capa sellante en una película multicapa. Cada polímero etilénico se prepara en la misma planta piloto que se describe anteriormente para los Ejemplos 1 a 5.

10 Los polímeros de la Muestra comparativa E y de los Ejemplos 6 y 7 se fabrican entonces en capa sellante A de una película de tres capas de la estructura A/B/C. Las capas B y C son iguales para cada caso, con la capa B que comprende una mezcla 90/10 de polímero ATTANE™ ULDPE con polímero funcionalizado AMPLIFY™ GR 205 (ambos disponibles de The Dow Chemical Company), y la capa C que comprende poliamida ULTRAMID® C 33L 01 hecha por BASF Corporation es un material plástico Nailon 66/6 (Copolímero de poliamida 66/6).

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un polímero etilénico que tiene: una densidad total de polímero de no más de 0,905 g/cm<sup>3</sup>; una tasa en gel de GI200 de no más de 15; I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> (medido a 190°C) de aproximadamente 5,8 a aproximadamente 6,5; una relación de viscosidad de corte cero (ZSV) de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,3; y M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,4 y un g'(HMW)/g'(LMW) de más de 0,95.
- 2.** El polímero etilénico según la reivindicación 1 que comprende además un índice de fusión (190°C, 2,16 kg de carga) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 15 g/10 minutos.
- 3.** El polímero etilénico según la reivindicación 1 que comprende además un punto de fusión de DSC definido por la relación,
- 10 
$$T_m (\text{°C}) \leq (-7914,1 * (\text{densidad})^2) + (15301 * \text{densidad}) - 7262,4,$$
- donde la densidad está en g/cc.
- 4.** El polímero etilénico según la reivindicación 1 en donde la densidad es de aproximadamente 0,857 g/cc a 0,905 g/cc.
- 15 **5.** Una composición que comprende, o está hecha de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1, en donde al menos una parte del polímero etilénico se ha reticulado.
- 6.** Una composición que comprende, o está hecha de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1, en que al menos una parte del polímero etilénico se ha funcionalizado.
- 7.** Una composición que comprende, o está hecha de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1 y al menos un polímero natural o sintético distinto.
- 20 **8.** La composición según la reivindicación 7 en que al menos uno de(de los) polímero(s) natural(es) o sintético(s) distinto(s) se selecciona del grupo que consiste en al menos un polímero de olefina termoplástico o elastomérico y al menos un copolímero en bloque estirénico.
- 9.** Una composición que comprende, o está hecha de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1 y al menos un componente distinto seleccionado del grupo que consiste en un agente de pegajosidad, una cera y un aceite.
- 25 **10.** Una composición que comprende una dispersión o emulsión de partículas en un fluido, en donde las partículas comprenden, o están hechas de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1.
- 11.** Un artículo fabricado en que al menos una capa o parte del artículo fabricado comprende, o está hecho de, al menos un polímero etilénico según la reivindicación 1.
- 30 **12.** El artículo fabricado según la reivindicación 11 en que el artículo fabricado comprende una película, una lámina, una fibra, una tela no tejida, un laminado o un compuesto.
- 13.** El artículo fabricado según la reivindicación 11 en que el artículo es una película multicapa y la capa de la película que comprende, o está hecha de, el al menos un polímero etilénico tiene un pico de termosellado en (N/pulgada) que es mayor que o igual a la cantidad de (13 - 0,395 \* I<sub>2</sub>) a una temperatura de barra de sellado de 90 a 140°C.
- 35

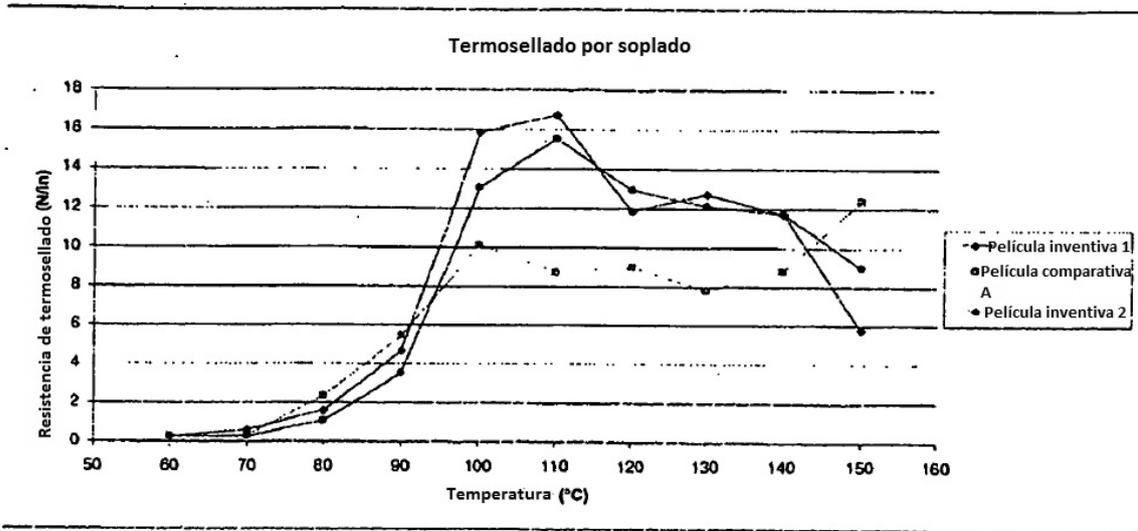


Figura 1