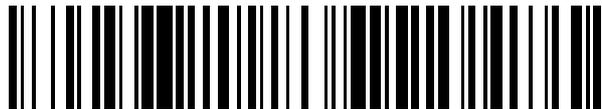


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 780**

51 Int. Cl.:

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.06.2004 PCT/US2004/017447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2004 WO04111123**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2004 E 04754125 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1636311**

54 Título: **Capas de película producidas a partir de mezclas poliméricas de etileno**

30 Prioridad:

10.06.2003 US 477244 P

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

27.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOOSTER, JEFFREY, J.;
OSWALD, THOMAS, T.;
DEKUNDER, STACI, A. y
NIETO, JESUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 780 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

Capas de película producidas a partir de mezclas poliméricas de etileno

Esta invención se refiere a composiciones que comprenden mezclas poliméricas de etileno/alfa-olefina específicas. Las mezclas poliméricas comprenden preferiblemente: (A) al menos un interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado que tiene características específicas, mezclado junto con (B) un polímero de etileno homogéneamente o heterogéneamente ramificado. Dichas composiciones son particularmente útiles en aplicaciones de película (p.ej., película de envasado termosellable).

El documento de patente WO-A-98/21274 describe una composición de película sellante que está compuesta por, y producida a partir de, al menos un polímero de etileno homogéneamente ramificado de menor densidad y al menos un polímero de etileno homogéneamente o heterogéneamente ramificado de mayor densidad.

El documento de patente WO-A-01/32771 se dirige a una mezcla polimérica de etileno que comprende al menos dos interpolímeros de etileno distintos, en donde un interpolímero tiene un menor número de átomos de carbono que el al menos otro interpolímero. La mezcla polimérica de etileno comprende preferiblemente al menos un interpolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado combinado con al menos un interpolímero de etileno/alfa-olefina heterogéneamente ramificado.

El documento de patente US-B-5.677.383 describe películas producidas a partir de composiciones poliméricas de etileno formuladas que tienen al menos un interpolímero de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado y al menos un polímero de etileno heterogéneamente ramificado. El interpolímero de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado tiene una densidad de 0,89 a 0,92 g/cm³ y una disminución del coeficiente de endurecimiento por deformación mayor que o igual a 1,3.

Los productos de película fina producidos a partir de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y/o polietileno de alta densidad (HDPE) se usan ampliamente para aplicaciones de empaquetado tales como bolsas comerciales, bolsas de la compra, envases de alimentos o especiales y revestimientos industriales. Para estas aplicaciones, las películas con bajas temperaturas de iniciación del termosellado y buenas propiedades de termosellado (por ejemplo, resistencia del sellado) son deseadas debido a que los productores de películas pueden hacer que sus líneas de empaquetado produzcan a mayor velocidad con menor control exacto de temperatura y aún así mantener una alta eficacia de empaquetado.

Se han llevado a cabo intentos previos de optimizar la resistencia del termosellado de películas combinando diversos polímeros heterogéneos. Sin embargo, en estos casos, la resistencia del sellado resultante siguió la regla de las mezclas, lo que significa que la resistencia del sellado de la mezcla fue menor que la de uno de los componentes. No se observó ninguna sinergia en relación a la resistencia del sellado de estas mezclas.

Hay una necesidad constante de desarrollar polímeros que se pueden conformar en artículos fabricados (por ejemplo, película) con estas combinaciones de propiedades mejoradas (por ejemplo, módulo, resistencia a la fluencia, resistencia al impacto y resistencia al desgarramiento). La necesidad es especialmente grande de polímeros que se puedan convertir en películas que también puedan ser más finas sin pérdida de propiedades de resistencia, lo que se traduce en ahorro para los fabricantes y consumidores de películas, así como en protección del medioambiente por reducción de la fuente de producción.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han descubierto ahora que la película puede tener propiedades físicas sinérgicamente mejoradas, cuando la película se obtiene a partir de una mezcla de al menos un interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado y un interpolímero de etileno/alfa olefina heterogéneamente ramificado. Estas propiedades mejoradas pueden incluir menores temperaturas de iniciación del termosellado y de la pegajosidad en caliente, mayor intervalo de temperaturas para la barra de sellado, mejor resistencia al desgarramiento de Elmendorf A, módulo secante MD del 2 por ciento, fuerza de bloqueo, y turbidez.

Se ha descubierto ahora que las composiciones de etileno/alfa olefina formuladas tienen resistencias físicas y mecánicas mejoradas y son útiles en la producción de artículos fabricados. Las películas y las capas de película producidas a partir de estas composiciones nuevas presentan sorprendentemente buenas propiedades de termosellado a bajas temperaturas de iniciación del termosellado y son útiles como materiales sellantes o de calafateo, especialmente entre capas de película.

Las composiciones comprenden:

(A) de 10 por ciento (en peso de la composición total) a 95 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado, que tiene:

(i) una densidad de 0,86 gramos/centímetros cúbicos (g/cm³) a 0,92 g/cm³, medida según ASTM D-792,

(ii) una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1,8 a 2,8,

(iii) un índice de fluidez (I_2) de 0,2 gramos/10 minutos (g/10 min) a 200 g/10 min, medido según ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg.

(iv) ninguna fracción de alta densidad; y

5 (B) de 5 por ciento (en peso de la composición total) a 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno heterogéneamente ramificado que tiene una densidad de 0,88 g/cm³ a 0,945 g/cm³, medida según ASTM D-792, en donde la composición tiene un índice de fluidez menor que el índice de fluidez de (A).

La Figura 1, muestra la curva de cromatografía por permeación en gel (GPC) para el Ejemplo 1.

10 La Figura 2, muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (como se mide por fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura provisto de un viscosímetro diferencial (ATREF-DV)) para el Ejemplo 1.

La Figura 3, muestra la curva de cromatografía por permeación en gel (GPC) para el Ejemplo comparativo 2.

La Figura 4, muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (como se mide por fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura provisto de un viscosímetro diferencial (ATREF-DV)) para el Ejemplo comparativo 2.

15 La Figura 5, muestra los resultados del termosellado (carga pico media frente a temperatura) para estructuras de película de tres capas usando diversas composiciones poliméricas como la capa sellante.

La Figura 6, muestra los resultados de la pegajosidad en caliente (pegajosidad en caliente media frente a temperatura) para estructuras de película de tres capas usando diversas composiciones poliméricas como la capa sellante.

20 La Figura 7, muestra la curva de cromatografía por permeación en gel y los resultados para el Ejemplo 2.

La Figura 8, muestra el ATREF-DV para el Ejemplo 2.

La Figura 9, muestra los resultados de CRYSTAF-LS para el Ejemplo 2.

La Figura 10, muestra los resultados del termosellado para una estructura de 3 capas usando el Ejemplo 2 como la capa sellante.

25 La Figura 11, muestra los resultados de la pegajosidad en caliente para una estructura de 3 capas usando el Ejemplo 2 como la capa sellante.

La Figura 12, es un esquema de un instrumento viscosímetro/dispersión de luz CRYSTAF.

La Figura 13, muestra un diagrama de un perfil multidetector CRYSTAFLS.

30 La Figura 14, muestra un diagrama de CRYSTAFLS de los valores medidos y estimados de peso molecular y viscosidad intrínseca.

El polímero de etileno homogéneamente ramificado

35 El interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado puede ser lineal o sustancialmente lineal. Es preferiblemente un interpolímero de etileno/alfa olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado como se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 5.272.236. El interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado puede ser también un interpolímero lineal de etileno/alfa olefina como se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 3.645.992.

40 Los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales no son polímeros "lineales" en el sentido tradicional del término, como se usa para describir el polietileno lineal de baja densidad (por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) polimerizado por Ziegler), ni son polímeros altamente ramificados, como se usa para describir el polietileno de baja densidad (LDPE). Los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales de la presente invención se definen en la misma como en el documento de patente de EE.UU. n° 5.272.236 y en el documento de patente de EE.UU. n° 5.278.272.

45 Los interpolímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados útiles para formar las composiciones descritas en la presente memoria, son aquellos en los que el comonomero se distribuye de forma aleatoria dentro una molécula del interpolímero dada y en donde sustancialmente todas las moléculas del interpolímero tienen la misma relación etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. La homogeneidad de los interpolímeros se describe típicamente mediante el índice de distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBDI, del inglés Short Chain Branch Distribution Index) o índice de ramificación de distribución de la composición (CDBI, del inglés Composition Distribution Branch Index) y se define como el porcentaje en peso de las moléculas de polímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 por ciento del contenido medio total en moles de comonomero. El CDBI de

50

un polímero se calcula fácilmente a partir de los resultados obtenidos mediante métodos conocidos en la técnica, tal como, por ejemplo, fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura (abreviado en la presente memoria "ATREF") como se describe, por ejemplo, en Wild *et al.*, *Journal of Polymer Science*, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, p. 441 (1982), en el documento de patente de EE.UU. n° 4.798.081 (Hazlitt *et al.*), o en el documento de patente de EE.UU. n° 5.089.321 (Chum *et al.*). El SCBDI o CDBI de los polímeros de olefina sustancialmente lineales de la presente invención es preferiblemente mayor que 30 por ciento, especialmente mayor que 50 por ciento. Los polímeros de etileno/alfa olefina homogéneos usados en esta invención carecen esencialmente de una fracción de "alta densidad" medible como se mide mediante la técnica TREF (es decir, los polímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados no contienen una fracción de polímero con un grado de ramificación menor que o igual a 2 metilos/1.000 carbonos).

Los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales para usar en la presente invención, son típicamente interpolímeros de etileno con al menos una alfa olefina C₃-C₂₀ y/o diolefinas C₄-C₁₈. Son especialmente preferidos los copolímeros de etileno y 1-octeno.

El término "interpolímero" se usa en la presente memoria para indicar un copolímero, o un terpolímero, o similar. Es decir, al menos un otro comonomero se polimeriza con etileno para producir el interpolímero. El etileno copolimerizado con dos o más comonomeros puede usarse también para producir los interpolímeros sustancialmente lineales homogéneamente ramificados útiles en esta invención. Los comonomeros preferidos incluyen alfa olefinas C₃-C₂₀, especialmente propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

La expresión "interpolímero lineal de etileno/alfa olefina" significa que el interpolímero no tiene ramificaciones de cadena larga. Es decir, el interpolímero lineal de etileno/alfa olefina tiene una ausencia de ramificaciones de cadena larga como, por ejemplo, los polímeros de polietileno lineal de baja densidad o polímeros de polietileno lineal de alta densidad producidos mediante procedimientos de polimerización de distribución uniforme de las ramificaciones (es decir, homogéneos) (por ejemplo, como se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 3.645.992 (Elston)) y son aquellos en los que el comonomero se distribuye de forma aleatoria dentro de una molécula de interpolímero dada y en donde sustancialmente todas las moléculas del interpolímero tienen la misma relación etileno/comonomero dentro de ese interpolímero. La expresión "interpolímero lineal de etileno/alfa olefina" no se refiere al polietileno ramificado de alta presión (polimerizado por radicales libres) que es conocido por los expertos en la técnica por tener numerosas ramificaciones de cadena larga. La distribución de las ramificaciones de los interpolímeros lineales de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados es la misma o sustancialmente la misma que la descrita para los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, con la excepción de que los interpolímeros lineales de etileno/alfa olefina no tienen ramificación alguna de cadena larga. Los interpolímeros lineales de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados comprenden etileno con al menos una alfa olefina C₃-C₂₀ y/o diolefinas C₄-C₁₈. Son especialmente preferidos los copolímeros de etileno y 1-octeno. Los comonomeros preferidos incluyen las alfa olefinas C₃-C₂₀, especialmente propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, y 1-deceno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

Tanto el interpolímero de etileno/alfa olefina sustancialmente lineal homogéneamente ramificado como el interpolímero lineal de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado pueden tener un único punto de fusión, en contraposición a los copolímeros tradicionales de etileno/alfa olefina heterogéneamente ramificados y polimerizados por Ziegler que tienen dos o más puntos de fusión, como se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La densidad de los interpolímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados (medida según ASTM D-792) para usar en el componente (A) de la presente invención es generalmente de 0,86 g/cm³ a 0,92 g/cm³, preferiblemente de 0,88 g/cm³ a 0,915 g/cm³, y especialmente de 0,89 g/cm³ a menor que 0,91 g/cm³. Cuando se usa como el componente (B) en la presente invención, la densidad es generalmente de 0,88 g/cm³ a 0,945 g/cm³.

La cantidad de polímero de etileno/alfa olefina lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado incorporada en la composición, varía dependiendo del polímero de etileno (preferiblemente heterogéneamente ramificado) de mayor índice de fluidez con el cual éste se combina.

El peso molecular de los interpolímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados para usar en la presente invención se indica convenientemente usando una medición del índice de fluidez según ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg (anteriormente conocida como "Condición (E)" y también conocida como I₂). El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular del polímero. Así, cuanto mayor es el peso molecular, menor es el índice de fluidez, aunque la relación no es lineal. El límite del índice de fluidez de los interpolímeros de etileno/alfa olefina lineales o sustancialmente lineales homogéneamente ramificados para usar en el componente (A) es de 200 g/10 min, preferiblemente de 10 g/10 min, y puede ser tan bajo como de 0,2 g/10 min, preferiblemente tan bajo como de 1 g/10 min.

Otra medición útil para caracterizar el peso molecular de los interpolímeros de etileno/alfa olefina lineales o sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, está convenientemente indicada mediante una medición del

índice de fluidez según ASTM D-1238, Condición 190°C/10 kg (anteriormente conocida como "Condición (N)" y también conocida como I_{10}). La relación entre los términos de índice de fluidez I_{10} e I_2 se conoce como la relación de fluidez y se designa como I_{10}/I_2 . Por lo general, la relación I_{10}/I_2 para los interpolímeros de etileno/alfa olefina lineales homogéneamente ramificados es mayor que 5,6. Para los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados usados en las composiciones de la invención, la relación I_{10}/I_2 indica el grado de ramificación de cadena larga, es decir, cuanto mayor sea la relación I_{10}/I_2 , mayor será la ramificación de cadena larga en el interpolímero. Para los interpolímeros de etileno/alfa olefina sustancialmente lineales homogéneamente ramificados, cuanto mayor sea la relación I_{10}/I_2 , mejor será la procesabilidad típicamente observada.

Otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenoles impedidos (p.ej., Irganox. 1010 producido por Ciba Geigy Corp.), fosfitos (por ejemplo, Irgafos. RTM. 168 también producido por Ciba Geigy Corp.)), aditivos de adherencia (por ejemplo, PIB), aditivos antibloqueo, pigmentos, también pueden incluirse cargas en las formulaciones, en la medida en que no interfieran con las propiedades mejoradas de la formulación descubiertas por los autores de la presente solicitud.

Método de viscosimetría y dispersión de luz CRYSTAF

Se determinaron valores estimados del peso molecular medio en peso y de la viscosidad intrínseca en función de la distribución de ramificaciones de cadena corta mediante fraccionamiento por análisis de cristalización tridimensional (3D CRYSTAF) usando un instrumento viscosímetro/dispersión de luz CRYSTAF construido a medida proporcionado por Polímero Char, Spain.

Las muestras de polímero se disolvieron a una concentración de 1,5 mg/mL en 1,2,4 triclorobenceno a 160°C durante 2 h y después se enfriaron a 95°C y se estabilizaron durante 45 min antes de comenzar el análisis. Las temperaturas de muestreo variaron de 95°C a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0,1°C/min. Durante la etapa de enfriamiento, el polímero cristalizado se precipita, disminuyendo así la concentración del polímero en disolución. Las mediciones de muestreo automatizado se realizan desde los recipientes en el horno de temperatura controlada inyectando alícuotas filtradas de 250 μ L a lo largo del horno calentado (mantenido a 160°C) que contiene un sistema similar a GPC provisto de una precolumna de 10 μ m (PL Laboratories), una unidad de dispersión de luz de Precision Detectors, una unidad de concentración de infrarrojos de Polímero Char, y un viscosímetro de 4 capilares de construcción casera. Un sistema adecuado se representa en la Figura 12. Cada inyección produce un respectivo cromatograma de concentración, dispersión de luz, y viscosímetro funcionando a un caudal de 1 mL/min.

Durante todo el análisis, se miden de 25-30 puntos individuales a todo lo largo del procedimiento de cristalización. La altura del pico o integración del área de cada cromatograma da como resultado una respuesta de concentración, dispersión de luz, y viscosímetro para cada punto muestreado.

Antes del análisis, el sistema detector se calibra con un patrón de polímero lineal con unos valores de concentración, peso molecular, y viscosidad intrínseca conocidos para obtener las constantes de calibración del detector individual. La concentración real de las muestras se calcula posteriormente con respecto a las alturas del pico o áreas integradas calibradas del detector de concentración. Los pesos moleculares y las viscosidades intrínsecas se calculan mediante la relación de la altura o área de dispersión de luz o viscosímetro y posteriormente se corrigen mediante sus respectivas constantes de calibración para obtener valores absolutos de peso molecular y viscosidades intrínsecas.

Los resultados recogidos de concentración, peso molecular, y viscosidad intrínseca tal como se muestra en la Figura 13, representan el perfil acumulativo del polímero solubilizado que queda después de la cristalización. El primer derivado de estas distribuciones acumulativas proporciona la concentración, peso molecular, y distribución de viscosidad intrínseca del polímero cristalizado en función de la temperatura de cristalización, tal como se muestra en la Figura 14. Los perfiles resultantes se interpretan como los valores de peso molecular y viscosidad intrínseca del polímero en función de su distribución de ramificaciones de cadena corta.

45 Determinación de distribución de peso molecular

Las distribuciones de peso molecular de polímeros de poliolefinas, particularmente de etileno, se determinan mediante cromatografía por permeación en gel (GPC) en una unidad cromatográfica a alta temperatura de Waters 150°C provista de un refractómetro diferencial y tres columnas de porosidad mixta. Las columnas son suministradas por Polymer Laboratories y se empaquetan comúnmente con tamaños de poros de 103, 104, 105 y 106 Å. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, a partir del cual se preparan disoluciones de 0,3 por ciento en peso de las muestras para inyectar. El caudal es de 1,0 mililitros/minuto, la temperatura operacional de la unidad es de 140°C y el tamaño de inyección es de 100 microlitros.

La determinación del peso molecular con respecto a la cadena principal del polímero se deduce de patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de dilución. Los pesos moleculares equivalentes de polietileno se determinan mediante coeficientes Mark-Houwink apropiados para polietileno y poliestireno (descritos por Williams y Ward in *Journal of Polymer Science*, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b.$$

En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$. El peso molecular medio en peso, M_w , se calcula de la manera usual según la siguiente fórmula: $M_j = (\sum w_i (M_i^j)^j)^{1/j}$. En la que w_i es la fracción en peso de las moléculas con peso molecular M_i que se eluye de la columna de GPC en fracción i y $j = 1$ cuando se calcula M_w y $j = -1$ cuando se calcula M_n .

- 5 Para los polímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados, incluyendo tanto polímeros de etileno/alfa olefina lineales como los sustancialmente lineales, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) es preferiblemente de 1,8 a 2,8, más preferiblemente de 1,89 a 2,2 y especialmente 2.

Polímero de etileno heterogéneamente ramificado

- 10 El polímero de etileno a combinar con el interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneo del Componente (A) tiene una densidad de $0,88 \text{ g/cm}^3$ a $0,945 \text{ g/cm}^3$, y tiene un índice de fluidez que es menor que el del Componente (A). Aunque este Componente (B) puede ser otro interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneo, es preferiblemente un interpolímero de etileno heterogéneamente ramificado (por ejemplo, polimerizado por Ziegler) con al menos una alfa olefina C_3 - C_{20} (por ejemplo, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)).

- 15 Los interpolímeros de etileno/alfa olefina heterogéneamente ramificados difieren de los interpolímeros de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificados principalmente en su distribución de ramificaciones. Por ejemplo, los polímeros de LLDPE heterogéneamente ramificados tienen una distribución de ramificaciones, que incluye una parte altamente ramificada (similar a un polietileno de muy baja densidad), una parte medianamente ramificada (similar a un polietileno de densidad media) y una parte esencialmente lineal (similar a un polietileno homopolímero lineal). El polímero de etileno heterogéneamente ramificado puede prepararse mediante las técnicas del documento de patente de EE.UU. n° 4.076.698 (Anderson *et al.*).

- 20 La cantidad de cada una de estas fracciones puede variarse dependiendo del conjunto de propiedades deseadas del polímero. Por ejemplo, el polietileno homopolímero lineal no tiene partes ramificadas ni altamente ramificadas, pero es lineal. Un polietileno de muy baja densidad heterogéneo que tiene una densidad de $0,9 \text{ g/cm}^3$ a $0,915 \text{ g/cm}^3$ (tal como los copolímeros ATTANE*, comercializadas por The Dow Chemical Company y FLEXOMER* comercializado por Union Carbide Corporation) tienen un porcentaje más alto de la fracción ramificada de cadena muy corta, disminuyendo así la densidad de todo el polímero. El LLDPE heterogéneamente ramificado (tal como DOWLEX comercializado por The Dow Chemical Company) tiene una menor cantidad de la fracción altamente ramificada, pero tiene una mayor cantidad de la fracción medianamente ramificada.

- 25 Más preferiblemente, el polímero de etileno heterogéneamente ramificado es un copolímero de etileno con una alfa olefina C_3 - C_{20} , en donde el copolímero tiene: (i) una densidad de $0,88 \text{ g/cm}^3$ a $0,945 \text{ g/cm}^3$, y (ii) un índice de fluidez (I_2) de $0,01 \text{ g/10 m}$ en 50 g/10 min .

El polímero de etileno heterogéneamente ramificado elegido para usar en el componente (B) de las composiciones de la presente invención, es de tal modo que la composición polimérica tiene un índice de fluidez menor que el índice de fluidez de la parte homogéneamente ramificada del Componente (A).

35 Las composiciones formuladas

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden formarse por cualquier método conveniente, incluyendo la mezcla en seco de los componentes individuales y posterior mezcla en estado fundido o por mezcla en un estado profundido en una extrusora separada (p.ej., un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o una extrusora de doble husillo).

- 40 El documento de patente de EE.UU. n° 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. n° 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. n° 6.448.341, describen, entre otras cosas, interpolimerizaciones de etileno y alfa olefinas C_3 - C_{20} usando un catalizador homogéneo en al menos un reactor y un catalizador heterogéneo en al menos otro reactor. Los reactores se pueden hacer funcionar en paralelo o secuencialmente.

- 45 El documento de patente de EE.UU. n° 6.538.070, el documento de patente de EE.UU. n° 6.566.446, y el documento de patente de EE.UU. n° 6.545.088, describen, entre otras cosas, interpolimerizaciones de etileno y alfa olefinas C_3 - C_{20} usando un catalizador homogéneo en al menos un reactor y otro catalizador homogéneo en al menos otro reactor. Los reactores se pueden hacer funcionar en paralelo o secuencialmente.

- 50 Las composiciones también se pueden preparar fraccionando un polímero de etileno/alfa olefina heterogéneo en fracciones específicas de polímeros, teniendo cada fracción una estrecha distribución de composición (es decir, ramificación), seleccionando la fracción con las propiedades especificadas, y mezclando la fracción seleccionada en las cantidades apropiadas con otro polímero de etileno. Este método, obviamente, no es tan económico como las interpolimerizaciones *in situ* del documento de patente de EE.UU. n° 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. n° 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. n° 6.448.341, pero se puede usar para obtener las composiciones de la invención.

Artículos fabricados a partir de las composiciones nuevas

Muchos artículos fabricados útiles se benefician de las composiciones nuevas descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden usar las operaciones de moldeo para formar partes o artículos útiles fabricados a partir de las composiciones descritas en la presente invención, que incluyen diversos procedimientos de moldeo por inyección (por ejemplo, como el descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, ejemplar de mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 264-268, "*Introduction to Injection Molding*" de H. Randall Parker y en las páginas 270-271, "*Injection Molding Thermoplastics*" de Michael W. Green, y los procedimientos de moldeo por soplado (por ejemplo, como el descrito en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, ejemplar de mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 217-218; "*Extrusion-Blow Molding*" de Christopher Irwin, extrusión de perfiles, calandrado, pultrusión (por ejemplo, en tubos). Los artículos rotomoldeados también se pueden beneficiar de las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las técnicas de rotomoldeo son bien conocidas por los expertos en la técnica e incluyen, por ejemplo, las descritas en *Modern Plastics Encyclopedia/89*, ejemplar de mediados de Octubre de 1988, Volumen 65, Número 11, páginas 296-301, "*Rotational Molding*" por R.L. Fair.

Las fibras (por ejemplo, fibras cortadas, fibras por material fundido soplado o fibras hiladas (usando, por ejemplo, sistemas como se describen en los documentos de patente de EE.UU. n^{os} 4.340.563, 4.663.220, 4.668.566, o 4.322.027), y fibras hiladas en gel (por ejemplo, el sistema descrito en el documento de patente de EE.UU. n^o 4.413.110)), telas tanto tejidas como no tejidas (por ejemplo, telas de fibras entremezcladas descritas en el documento de patente de EE.UU. n^o 3.485.706) o estructuras producidas a partir de dichas fibras (que incluyen mezclas de estas fibras con otras fibras, tales como PET o algodón)) también se pueden obtener a partir de las composiciones nuevas descritas en la presente memoria.

La película y las estructuras de película se benefician particularmente de las composiciones nuevas descritas en la presente memoria y se pueden producir usando técnicas convencionales de fabricación de película caliente soplada, u otros procedimientos de orientación biaxial, tales como procedimientos de marcos tensores y de doble burbuja. Los procedimientos convencionales de película soplada por calor se describen, por ejemplo, en *The Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1981, Vol. 16, páginas 416-417 y Vol. 18, páginas 191-192. También se puede usar el procedimiento de fabricación de película de orientación biaxial tal como se describe en un procedimiento de "doble burbuja" como en el documento de patente de EE.UU. n^o 3.456.044 (Pahlke), y los procedimientos descritos en el documento de patente de EE.UU. n^o 4.352.849 (Mueller), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.597.920 (Golike), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.820.557 (Warren), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.837.084 (Warren), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.865.902 (Golike *et al.*), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.927.708 (Herran *et al.*), el documento de patente de EE.UU. n^o 4.952.451 (Mueller), el documento de patente de EE.UU. n^o 4,963,419 (Lustig *et al.*), y el documento de patente de EE.UU. n^o 5.059.481 (Lustig *et al.*), para fabricar estructuras de películas a partir de las nuevas composiciones descritas en la presente memoria. Las estructuras de película también se pueden preparar como se describe en una técnica de marco tensor, tal como la usada para el polipropileno orientado.

Se describen otras técnicas de fabricación de película multicapas para aplicaciones de envasado de alimentos en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991), pp. 19-27, y en "*Coextrusion Basics*" de Thomas I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties* pp. 31-80 (publicado por TAPPI Press (1992)).

Las películas pueden ser películas monocapa o multicapa. La película producida a partir de las composiciones nuevas también se puede coextrusionar con la(s) otra(s) capa(s) o la película se puede estratificar sobre otra(s) capa(s) en una segunda operación, tal como la que se describe en *Packaging Foods With Plastics*, de Wilmer A. Jenkins y James P. Harrington (1991) o la que se describe en "*Coextrusion For Barrier Packaging*" de W. J. Schrenk y C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, Junio 15-17 (1981), pp. 211-229. Si se produce una película monocapa mediante una boquilla de película tubular (técnicas de película soplada) o boquilla plana (película fundida) como se describe por K. R. Osborn y W. A. Jenkins en "*Plastic Films, Technology and Packaging Applications*" (Technomic Publishing Co., Inc., (1.992)), después la película debe seguir una etapa adicional de postextrusión de adhesivo o de estratificación por extrusión a otras capas de material de envasado para formar una estructura multicapa. Si la película es una coextrusión de dos o más capas (también descrito por Osborn y Jenkins), la película se puede estratificar más con capas adicionales de materiales de envasado, dependiendo de los otros requisitos físicos de la película final. "*Laminations Vs. Coextrusion*" de D. Dumbleton (Converting Magazine (Septiembre 1992), también analiza la estratificación frente a la coextrusión. Las películas monocapa y coextrudidas también pueden pasar por otras técnicas de postextrusión, tal como un procedimiento de orientación biaxial.

El revestimiento por extrusión es otra técnica más para producir estructuras de película multicapa usando las composiciones nuevas descritas en la presente memoria. Las composiciones nuevas comprenden al menos una capa de la estructura de la película. Similar a la película por colada, el revestimiento por extrusión es una técnica de boquilla plana. Se puede aplicar por extrusión un material sellante sobre un sustrato en forma de una monocapa o en forma de una mezcla extrudida coextrudida.

Las películas y capas de películas de esta invención son especialmente útiles en aplicaciones de conformado-llenado-sellado en vertical (VFFS, del inglés vertical-form-fill-seal). Los documentos de patente de EE.UU. que

describen mejoras para aplicaciones de VFFS, especialmente mejoras de polímeros, incluyen 5.228.531; 5.360.648; 5.364.486; 5.721.025; 5.879.768; 5.942.579; 6.117.465. Por lo general, para una estructura de película multicapa, las composiciones nuevas descritas en la presente memoria comprenden al menos una capa de la estructura total de película multicapa. Otras capas de la estructura multicapa incluyen, pero no se limitan a, capas barrera y/o capas de sujeción y/o capas estructurales. Se pueden usar diversos materiales para estas capas, usándose algunos de ellos como más de una capa en la misma estructura de película. Algunos de estos materiales incluyen: hojas metálicas, nailon, copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno, polipropileno orientado (OPP), copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, nailon, polímeros adhesivos de injerto (por ejemplo, polietileno injertado con anhídrido maleico), y papel. Generalmente, las estructuras de película multicapa comprenden de 2 a 7 capas.

Ejemplos

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 es una mezcla preparada *in situ* según el documento de patente de EE.UU. nº 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. nº 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. nº 6.448.341, en donde el polímero homogéneamente ramificado se prepara en un primer reactor y es un copolímero de etileno/1-octeno con un índice de fluidez (I_2) de 3,5 g/10 min, y una densidad de 0,895 g/cm³, una relación de fluidez (I_{10}/I_2) de 6,5 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,1 y comprende 47 por ciento (en peso de la composición total). Se prepara un copolímero de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificado en un segundo reactor hecho funcionar de forma secuencial con el primer reactor y con un índice de fluidez (I_2) de 0,8 g/10 min, y una densidad de 0,925 g/cm³ y comprende el 53 por ciento restante (en peso de la composición total). La composición total tiene un índice de fluidez (I_2) de 1,5 g/10 min, una densidad de 0,914 g/cm³, una relación en masa fundida (I_{10}/I_2) de 7,3 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,89. La Figura 1 muestra la curva de cromatografía por permeación en gel (GPC) para este ejemplo y la Figura 2 muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (como se mide por fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura provisto de un viscosímetro diferencial (ATREF-DV)). Esta composición se usa como el sellante y se conforma en una película soplada monocapa como se describe en la Tabla 1. Las propiedades de la película monocapa resultante se recogen en la Tabla 3. La composición del Ejemplo 1 se mezcla con aditivo de deslizamiento y antibloqueo y se usa como el sellante en la película soplada coextruida como se describe en la Tabla 2. El uso de aditivos de deslizamiento y antibloqueo es bien conocido en la técnica. Para estos ejemplos, el aditivo de deslizamiento es de 1.000-1.500 ppm de erucamida o de 0-500 ppm de estearamida. El aditivo antibloqueo usado es de 2.500-3.000 ppm de SiO₂, o de 0-700 ppm de auxiliar de procedimiento Fluoroelastomer Polymer.

Ejemplo comparativo 2

El Ejemplo comparativo 2 es una mezcla preparada *in situ* según el documento de patente de EE.UU. nº 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. nº 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. nº 6.448.341, en donde el polímero homogéneamente ramificado se prepara en un primer reactor y es un copolímero de etileno/1-octeno con un índice de fluidez (I_2) de 0,27 g/10 min, y una densidad de 0,902 g/cm³, y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2 y comprende 38,5 por ciento (en peso de la composición total). Se prepara un copolímero de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificado en un segundo reactor hecho funcionar de forma secuencial con el primer reactor y con un índice de fluidez (I_2) de 1,7 g/10 min, y una densidad de 0,925 g/cm³ y comprende el 61,5 por ciento restante (en peso de la composición total). La composición total tiene un índice de fluidez (I_2) de 1 g/10 min, una densidad de 0,916 g/cm³, una relación de fluidez (I_{10}/I_2) de 7,7 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3,8. La Figura 3 muestra la curva de cromatografía por permeación en gel (GPC) para este ejemplo y la Figura 4 muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (como se mide por fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura provisto de un viscosímetro diferencial (ATREF-DV)). Esta composición se usa como el sellante y se conforma en una película soplada monocapa como se describe en la Tabla 1 y una película soplada coextruida como se describe en la Tabla 2. Las propiedades de la película monocapa resultante se recogen en la Tabla 3.

La Tabla 3 también contiene resultados de películas preparadas a partir de un Polímero B y EXCEED 1012CA sin mezclar con fines de comparación. El Polímero B es un copolímero de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificado que tiene un índice de fluidez (I_2) de 1 gramo/10 minutos y una densidad de 0,92 gramos/centímetro cúbico. EXCEED 1012 CA es un copolímero de etileno/1-hexeno preparado en fase gaseosa usando un catalizador de metaloceno y tiene un índice de fluidez (I_2) de 1 gramo/10 minutos y una densidad de 0,912 gramos/centímetro cúbico.

Las propiedades de las películas recogidas en la Tabla 3 se miden como sigue. El impacto de dardo (tipo B) de las películas se mide según ASTM D-1709-85; resistencia a la tracción, fluencia, tenacidad, y módulo secante al 2 por ciento de las películas se miden según ASTM D-882; resistencia al desgarramiento de Elmendorf (tipo B) se mide según ASTM D-1922.

La resistencia a la perforación se mide mediante un tensiómetro Instron Tensile Tester con un integrador, un portamuestras que sostiene tensando la muestra de película alrededor de una abertura circular, y un dispositivo de perforación similar a una barra con una punta redondeada (bola) que está unida a la cruceta del Instron incidiendo perpendicularmente sobre la muestra de película. El Instron se programa para obtener una velocidad de cruceta de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto) y una velocidad de registro (si se usa) de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto). Intervalo de carga de 50 por ciento de la capacidad de la celda de carga 45,5 kg (100 lb). Se debe usar una carga para estos ensayos. El dispositivo de perforación se instala en el Instron de tal modo que la unidad de sujeción está unida al soporte más bajo y la bola está unida al soporte más alto de la cruceta. Se usan seis muestras de película, cada una de 15,2 cm (6 pulgadas cuadradas). La muestra se sujeta en el portamuestras y el portamuestras se fija al soporte de montaje. Se establece el recorrido de la cruceta y continúa hasta romper la muestra. La resistencia a la perforación se define como la energía a la perforación dividida por el volumen de la película sometida a ensayo. La resistencia a la perforación (PR, del inglés puncture resistance) se calcula como sigue: $PR = E / ((12)(T)(A))$; en la que PR=resistencia a la perforación RN/m² (pies-libras/pulgadas³); E=energía kg-m (pulgadas-libras)= área bajo la curva de desplazamiento de carga; 12= kg-m (pulgadas/pies); T= espesor de la película cm (pulgadas); y A = área de la muestra de película en la sujeción = 12,56 cm² (pulgadas²).

En general, las películas producidas a partir de las composiciones de etileno/alfa olefina nuevas formuladas presentan buenas propiedades de resistencia al impacto y a la tracción, y una especialmente buena combinación de propiedades ópticas y de resistencia al desgarramiento. Además, las películas de las resinas de ejemplo presentan mejoras significativas con respecto a las películas producidas a partir de las resinas comparativas en una serie de propiedades clave.

Al comparar el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo 2 (ambos preparados según el documento de patente de EE.UU. n° 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. n° 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. n° 6.448.341), los resultados representados en la Figura 5 muestran que las películas producidas a partir de la mezcla de la invención, presentan unas temperaturas de iniciación del termosellado significativamente inferiores (10°C) que las de la película producida a partir del Ejemplo comparativo 2 (la temperatura de iniciación del termosellado se mide generalmente como la temperatura a la cual se logra al menos 0,45 kg (1 libra) de fuerza pico.

Tabla 1:

Condiciones de fabricación de la película soplada monocapa

Relación de soplado	2,5
Altura de la línea de congelamiento	63,5 cm (25 pulgadas)
Boquilla	15,2 cm (6 pulgadas) Gloucester
Abertura de la boquilla	1.778 μm (70 mil)
Temperatura de fusión	232,2°C (450°F)
Husillo	Filete único mezclamiento doble
Velocidad	0,45 g/s/cm (6 libra/hora/pulgada) de la boquilla 54,4 kg/h (120 libra/hora)
Calibre	50,8 μm (2 mil)
Paquete de pantalla	20/40/60/80/20

ES 2 606 780 T3

Tabla 2

Condiciones de fabricación de la película soplada coextruida

Componentes de capa	Capa 1: Polímero A/Capa 2: 75 por ciento de Polímero A + 25 por ciento de Polímero C/Capa 3 (capa sellante) resina del Ejemplo 1
Relaciones de capa	12,7 μ m /25,4 μ m/25,4 μ m (0,5 mil/1,0 mil/1,0 mil)
Relación de soplado	2,5
Boquilla	8 en Coex
Abertura de boquilla	1.778 (70 mil)
Temperatura de fusión	Alrededor de 226,7-237,8°C (440-460°F)
Calibre	63,5 μ m (2,5 mil)

Tabla 3

Resina	Ejemplo comparativo 2	Polímero B	Ejemplo 1	EXCEED 1012CA
Características de la resina				
I ₂ (g/10 min)	1	1	1,5	1
Densidad (g/cm ³)	0,916	0,92	0,914	0,912
I ₁₀ /I ₂	7,7		7,4	
I ₂ del Componente A (g/10 min)	0,27	—	3,5	—
Densidad del Componente A (g/cm ³)	0,902	—	0,896	—
Fracción en peso del componente A (porcentaje)	38,5	—	47	—
I ₂ del Componente B I ₂ (g/10 min)	1,7	—	~0,8	—
Densidad del Componente B (g/cm ³)	0,925	—	~0,930	—
Condiciones de Fabricación				
50,8 μm (2,0 mil)				
Velocidad de husillo (rpm)	54,6	56	53,2	54,7
Velocidad de producción	54,5	54,5	54,5	54,5
kg/h (libra/hora)	(120,1)	(120,1)	(120,1)	(120,1)
Porcentaje de FLC	47,8	48,2	45,3	55,6
Porcentaje de mejora en porcentaje de FLC para Ej. 1	5,2	6,0	0,0	18,5
Caballos de fuerza	14	15	13	17
Contrapresión – pantalla mpa (psi)	33,04 (4720)	33,67 (4810)	27,58 (3940)	40,46 (5780)

ES 2 606 780 T3

Resina	Ejemplo comparativo 2	Polímero B	Ejemplo 1	EXCEED 1012CA
Características de la resina				
Porcentaje de mejora en contrapresión para Ej. 1	16,5	18,1	0,0	31,8
Temperatura de fusión °C (°F)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)	232,2 (450)
Layflat cm (pulgadas)	59,7 (23,5)	59,7 (23,5)	59,7 (23,5)	59,7 (23,5)
BUR	2,5	2,5	2,5	2,5
Altura de línea de congelamiento cm (pulgadas)	63,5 (25)	63,5 (25)	63,5 (25)	63,5 (25)
Abertura de boquilla µm (mil)	1.778 (70)	1.778 (70)	1.778 (70)	1.778 (70)
Propiedades físicas				
Transparencia	98,68	99,28	99,47	94,65
COF FM cinético	1,2	0,979	1,42	1,63
COF FM estático	1,29	1,16	1,6	1,89
COF II cinético		1,14		
COF II estático		1,5		
Dardo B (g)	980	236	408	>850
Desgarramiento Elmendorf B CD (g)	1095	1304	1354	647,1
Desgarramiento Elmendorf B CD normalizado g/µm (g/mil)	20,5 (525,3)	24,5 (628,4)	25,0 (641,9)	12,3 (315)
Desgarramiento Elmendorf B MD (g)	807.4	965.9	1129	572
Desgarramiento Elmendorf B MD normalizado g/µm (g/mil)	14,6 (374,9)	17,4 (444,9)	21,1 (541,8)	10,7 (273,4)
Brillo a 20 grados	90,73	101,2	118,4	25,44
Brillo a 45 grados	69,97	71,93	78,73	46,44
Turbidez (por ciento)	9,387	8,217	6,56	12,83
Perforación alargamiento a la rotura cm (pulgadas)	17,6 (6,94)	15,4 (6,08)	17,5 (6,9)	19,0 (7,46)
Perforación energía a la rotura kg-m (pulgadas-libras)	154,2 (92,976)	117,3 (70,692)	134,4 (80,996)	177,9 (107,252)
Perforación carga pico kg (libras)	11,6 (25,474)	9,96 (21,948)	9,92 (21,88)	12,5 (27,456)
Perforación kN/m ² (pies-libras/pulgadas ³)	282842 (317,18)	211392,8 (237,52)	234817,6 (263,84)	314757,4 (353,66)

ES 2 606 780 T3

Resina	Ejemplo comparativo 2	Polímero B	Ejemplo 1	EXCEED 1012CA
Características de la resina				
Modulo secante CD al 1 por ciento MPa (psi)	224,8 (32108,66)	291,1 (41579,48)	239,3 (34184,44)	150,4 (21482,12)
Modulo secante CD al 2 por ciento MPa (psi)	192,0 (27427,08)	244,8 (34965,72)	201,1 (28730,32)	133,1 (19017,58)
Modulo secante MD al 1 por ciento MPa (psi)	183,0 (26138,68)	240,8 (34404,58)	186,4 (26626,78)	142,0 (20281,48)
Modulo secante MD al 2 por ciento MPa (psi)	162,5 (23217,76)	207,2 (29602,86)	164,0 (23427,8)	128,4 (18348,6)
Alargamiento CD (por ciento)	722,36	807,08	808,3	677,62
Carga de rotura CD kg (libras)	6,46 (14,24)	6,07 (13,38)	6,21 (13,68)	7,76 (17,1)
Tenacidad CD kN/m ² (pies-libras/pulgadas ³)	2904630,7 (3263,63)	3384271,3 (3802,552)	3321214,8 (3731,702)	2875518,8 (3230,92)
Resistencia última CD MPa (psi)	53,5 (7642,9)	49,6 (7078,6)	51,8 (7399,72)	60,95 (8706,94)
Carga de fluencia CD Kg (libras)	1,31 (2,88)	1,57 (3,46)	1,25 (2,76)	1,11(2,44)
Resistencia a la fluencia CD MPa (psi)	10,08 (1543,22)	12,8 (1832,28)	10,4 (1490,64)	8,7 (1238)
Alargamiento MD (por ciento)	647,76	728,1	779,8	647,04
Carga de rotura MD kg (libras)	7,07 (15,58)	7,19 (15,84)	7,43 (16,38)	9,02 (19,88)
Tenacidad MD kN/m ² (pies-libras/pulgadas ³)	2670165,5 (3000,186)	3329466,9 (3740,974)	3414947,8 (3837,02)	3032886,82 (3407,738)
Resistencia última MD MPa (psi)	53,8 (7687,74)	56,9 (8123,32)	57,1 (8154,78)	70,6 (10088,58)
Carga a la fluencia MD kg (libras)	1,36 (3)	1,55 (3,42)	1,30 (2,86)	1,14 (2,52)
Resistencia a la fluencia MD MPa (psi)	10,4 (1481,56)	12,2 (1746,22)	10,0 (1428,9)	8,9 (1275,9)

Como muestran los resultados en la tabla, el Ejemplo 1 tiene un valor de turbidez mucho mejor (menor) que los otros tres ejemplos comparativos, y también propiedades de desgarramiento superiores (Resistencia al desgarramiento de Elmendorf B CD (dirección transversal) de 1.354 g para el Ejemplo 1, pero sólo 1.095 g para el Ejemplo comparativo

2; Resistencia al desgarramiento de Elmendorf B MD (dirección de la máquina) de 1.129 g para el Ejemplo 1, pero sólo 807 g para el Ejemplo comparativo 2).

5 Los resultados en la Tabla 4 muestran ensayos de integridad de las bolsas de tipo conformado-llenado-sellado en vertical (VFFS) realizados en un depósito de agua con un vacío colocado sobre éste después de que la estructura VFFS fuese sellada y colocada en el depósito. Los resultados representan el porcentaje de estructuras de bolsas VFFS sin fugas. Los resultados muestran una ventana de sellado más amplia de -9,4°C (15°F) para el Ejemplo 1 frente al Ejemplo comparativo 2.

10 Tabla 4: Resultados del ensayo de integridad del sellado. Los resultados dados a conocer fueron el porcentaje en peso de bolsas que pasaron el ensayo de integridad del sellado (ensayo en pecera). En el que una muestra que puede sumergirse en agua sin presentar fuga de aire representa una muestra que ha pasado en ensayo. El depósito del ensayo de integridad del sellado tenía 60,96 cm (2 pies) de ancho 60,96 cm (2 pies) de largo y 60,96 cm (2 pies) de fondo. No se aplicó presión adicional (aparte de la atmosférica) a la bolsa. Por lo tanto, las bolsas contenían alguna cantidad de aire a presión atmosférica después del llenado. La temperatura del sellado vertical se fijó a una temperatura óptima para cada muestra. No todas las temperaturas que expresaban 100 por ciento en realidad se sometieron a ensayo (los resultados se incluyeron con fines de elaboración de las gráficas). Las muestras presentaron deformación severa de las costuras de los extremos por encima de 140,6°C (285°F). Las bolsas se fabricaron a una velocidad de 25 bolsas por minuto. Descripción de la muestra para la Tabla 4:

20 • EXCEED 1012CA—metaloceno en fase gaseosa con índice de fluidez de 1,0 g/10 min, densidad de 0,912 g/cm³. Mezclado con aditivo de deslizamiento y aditivo antibloqueo para el control de COF requerido en aplicaciones de bolsas VFFS.

• Ejemplo comparativo 2: Como se indicó anteriormente, pero mezclado con aditivo de deslizamiento y aditivo antibloqueo para el control de COF requerido en aplicaciones de bolsas VFFS.

• Ejemplo 1: Como se indicó anteriormente pero mezclado con aditivo de deslizamiento y aditivo antibloqueo para el control de COF requerido en aplicaciones de bolsas VFFS.

25 • El Polímero A es el Polímero B como se describió anteriormente con 1.200 ppm de aditivo de deslizamiento y 3.000 ppm de aditivo antibloqueo. Los polímeros A y B pueden prepararse según el documento de patente de EE.UU. n° 4.076.698 (Anderson *et al.*). Los polímeros A y B son copolímeros de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificados con un índice de fluidez (I₂) de 1 gramo/10 minutos y una densidad de 0,92 gramos/centímetro cúbico.

30 • El Polímero D es un copolímero de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificado con un índice de fluidez (I₂) de 0,85 gramos/10 minutos y una densidad de 0,928 gramos/centímetro cúbico, mezclado con aditivo de deslizamiento y aditivo antibloqueo y puede prepararse según el documento de patente de EE.UU. n° 4.076.698 (Anderson *et al.*).

35 • El Polímero E es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal con un índice de fluidez de 1 gramo/10 minutos y una densidad de 0,904 g/centímetro cúbico, y estabilizado con un fosfito y un compuesto fenólico. El Polímero E se prepara según el documento de patente de EE.UU. n° 5.272.236 y el documento de patente de EE.UU. n° 5.278.272.

• El Polímero F es un copolímero de etileno/1-octeno sustancialmente lineal con un índice de fluidez (I₂) de 3 gramos/10 minutos y una densidad de 0,904 gramos/centímetro cúbico, y estabilizado con un fosfito y un compuesto fenólico impedido. El Polímero F se prepara según el documento de patente de EE.UU. n° 5.272.236 y el documento de patente de EE.UU. n° 5.278.272.

40 • Ejemplo comparativo 3:—Una mezcla de 47 por ciento de Polímero E y 53 por ciento de Polímero D.

• Ejemplo comparativo 4—Una mezcla de 57 por ciento de Polímero F y 43 por ciento de Polímero D.

Todas estas resinas se usaron como la capa sellante en las siguientes estructuras:

Primera capa: 12,7µm (0,5 mil) de Polímero A / Segunda capa: 25,4µm (1.0 mil) 75 por ciento de Polímero A + 25 por ciento de Polímero C / Tercera capa (capa sellante) 25,4µm (1.0 mil).

45 • El Polímero C es un copolímero de propileno/etileno modificado (4,4'-bis-sulfonilazida del óxido de difenilo (150 ppm) copolímero de impacto modificado etileno (8-10 por ciento en peso)/polipropileno que contiene 500 ppm de estearato de calcio, 600 ppm de Irgafos 168, 1.000 ppm de Irganox 1010), y un caudal del fundido premodificado de 0,8 g/10 minutos (Condición 230°C/2,16 kg) y un MFR final (postmodificado) de 0,4 g/10 minutos (también Condición 230°C/2,16 kg) preparado mediante el procedimiento de cualquiera de los siguientes documentos de patente de EE.UU.: 6.528.136; 6.143.829; 6.359.073 y el documento de patente WO 99/10424.

50

ES 2 606 780 T3

Temperatura °C (°F)	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	EXCEED 1012CA	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 2	Polímero E	Polímero A
93,3 (200)						73	
96,1 (205)						100	
98,9 (210)			67			100	
101,7 (215)			80			100	
104,4 (220)		93	93	80		100	
107,2 (225)	67	94	93	93	47	100	
110 (230)	100	100	93	100	47	100	
112,8 (235)	100	100	100	100	80	100	
115,6 (240)	100	100	100	100	67	100	73
118,3 (245)	100	100	100	100	100	100	100
121,1 (250)	100	100	100	100	100	100	100
123,9 (255)	100	100	100	100	100	100	100
126,7 (260)	100	100	100	100	100	100	100
129,4 (265)	100	100	100	100	100	100	100
132,2 (270)	100	100	100	100	100	100	100
135 (275)	100	100	100	100	100	100	100
137,8 (280)	100	100	100	100	100	100	100
140,6 (285)	100	100	100	100	100	100	100

La Figura 5, muestra resultados de termosellado (carga pico media frente a temperatura) para estructuras de película de tres capas usando las diversas composiciones poliméricas descritas anteriormente como la capa sellante.

- 5 La Figura 6, muestra resultados de pegajosidad en caliente (pegajosidad en caliente media frente a temperatura) para estructuras de película de tres capas usando las diversas composiciones poliméricas descritas anteriormente como la capa sellante

Ejemplo 2

10 El Ejemplo 2 es una mezcla *in situ* preparada según el documento de patente de EE.UU. n° 5.844.045, el documento de patente de EE.UU. n° 5.869.575 y el documento de patente de EE.UU. n° 6.448.341, en donde el polímero homogéneamente ramificado se prepara en un primer reactor y es un copolímero de etileno/1-octeno con un índice de fluidez (I_2) de 2,5 g/10 min, y una densidad de 0,895 g/cm³, una relación de fluidez (I_{10}/I_2) de 6,5 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,1 y comprende 43 por ciento (en peso de la composición total). Se prepara un copolímero de etileno/1-octeno heterogéneamente ramificado en un segundo reactor hecho funcionar de forma

15 secuencial con el primer reactor y con un índice de fluidez (I_2) de 0,86 g/10 min, y una densidad de 0,926 g/cm³ y comprende 57 por ciento restante (en peso de la composición total). La composición total tiene un índice de fluidez (I_2) de 1,5 g/10 min, una densidad de 0,914 g/cm³, una relación de fluidez (I_{10}/I_2) de 7,6 y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3. La Figura 7, muestra la curva de cromatografía por permeación en gel (GPC) para este ejemplo. La Figura 8, muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (como se mide por fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de temperatura provisto de un viscosímetro diferencial (ATREF-DV)). La

20 Figura 9, muestra la distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) y pesos moleculares correspondientes en toda la SCBD como se mide mediante CRYSTAF LS. Esta composición se transforma en una película soplada monocapa según las condiciones descritas en la Tabla 1. Las propiedades de la película monocapa resultante se recogen en la Tabla 6. Esta resina se usa como un sellante en una película soplada coextruida fabricada según las condiciones descritas en la Tabla 5. La estructura de la película coextruida es Polímero G de 25,4 μm (1 mil) / Polímero H de 25,4 μm (1 mil) / Ejemplo 2 de 38,1 μm (1,5 mil), en la que:

25

ES 2 606 780 T3

- El Polímero G es Capron CA95QP copolímero de poliamida 66/6 comercialmente disponible (nailon 66/6) de BASF.
- El polímero H es PRIMACOR 1410, un copolímero etileno ácido acrílico (índice de fluidez de 1,5 g/10 minutos y 9,7 por ciento en peso de ácido acrílico) comercialmente disponible de The Dow Chemical Company.

Tabla 5: condiciones de fabricación de la película soplada coextruida

Relación de soplado	2,5
Boquilla	8 en Coex
Abertura de boquilla	1778 μm (70 mil)
Temperatura de fusión	alrededor de 226,7 a 237,8°C (440-460°F)
Calibre	88,9 μm (3,5 mil)

5

Las propiedades de la película recogidas en la Tabla 6 se miden como sigue. Impacto de dardo (tipo B) de las películas se mide según ASTM D-1709-85; Resistencia al desgarramiento de Elmendorf (tipo B) se mide según ASTM D-1922; Turbidez se mide según ASTM D-10003; Brillo a 45 grados se mide según ASTM D-2457; Transparencia se mide según ASTM D-1746.

- 10 En general, las películas producidas a partir de las composiciones de etileno/alfa olefina nuevas formuladas presentan una especialmente buena combinación de propiedades ópticas (turbidez, brillo a 45 grados, y transparencia) y resistencia al desgarramiento de Elmendorf.

Tabla 6: Propiedades de la película del Ejemplo 2

	Ejemplo 2
Características de la resina	
I_2 (g/10 min)	1,52
Densidad (g/cm^3)	0,9137
I_{10}/I_2	7,59
I_2 del Componente A (g/10 min)	2,5
Densidad del Componente A (g/cm^3)	0,892
Fracción en peso del Componente A (por ciento)	43
I_2 del Componente B (g/10 min)	0,86
Densidad del Componente B (g/cm^3)	0,926
Condiciones de fabricación 50,8 μm (2,0 mil)	
Velocidad de husillo (rpm)	53,1
Velocidad de salida kg/h (libras/hora)	54,6 (120,3)
Porcentaje de carga total presente	44,7
Caballos de fuerza	13
Contrapresión - Pantalla MPa (psi)	26,5 (3790)
Temperatura de fusión °C (°F)	228,3 (443)
Layflat cm (pulgadas)	59,7 (23,5)
Relación de soplado	2,5
Altura de línea de congelamiento cm (pulgadas)	63,5 (25)

ES 2 606 780 T3

	Ejemplo 2
Condiciones de fabricación 50,8 µm (2,0 mil)	
Abertura de boquilla µm (mil)	1778 (70)
Propiedades físicas de la película 50,8 µm (2,0 mil)	
Transparencia	96,6
Brillo a 45 grados	78,3
Turbidez (por ciento)	7,5
Dardo B (g)	470
Desgarramiento Elmendorf CD: Tipo B (g)	1266
Desgarramiento Elmendorf CD normalizado: Tipo B (g)	598,6
Desgarramiento Elmendorf MD: Tipo B (g)	951
Desgarramiento Elmendorf MD normalizado: Tipo B (g)	468,6

La Figura 10, muestra los resultados del termosellado (carga pico media frente a temperatura) para la estructura de película de tres capas usando el Ejemplo 2 como la capa sellante.

5 La Figura 11, muestra los resultados de pegajosidad en caliente (pegajosidad en caliente media frente a temperatura) para la estructura de película de tres capas usando el Ejemplo 2 como la capa sellante.

En general, las películas que contienen capas sellantes producidas a partir de las composiciones de etileno/alfa olefina nuevas formuladas presentan excelente rendimiento del termosellado.

REIVINDICACIONES

1. Una capa de película producida a partir de una composición polimérica, en donde la composición comprende
- (A) de 10 por ciento (en peso de la composición total) a 95 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un interpolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado, que tiene:
- 5 (i) una densidad de 0,86 gramos/centímetros cúbicos (g/cm^3) a $0,92 \text{ g/cm}^3$, medida según ASTM D-792,
- (ii) una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,8 a 2,8,
- (iii) un índice de fluidez (I_2) de 0,2 gramos/10 minutos (g/10 min) a 200 g/10 min , medido según ASTM D-1238, Condición 190°C/2,16 kg,
- 10 (iv) sustancialmente ninguna fracción de alta densidad; y
- (B) de 5 por ciento (en peso de la composición total) a 90 por ciento (en peso de la composición total) de al menos un polímero de etileno heterogéneamente ramificado que tiene una densidad de $0,88 \text{ g/cm}^3$ a $0,945 \text{ g/cm}^3$, medida según ASTM D-792;
- 15 en donde la composición polimérica tiene un índice de fluidez de 0,5 gramos/10 minutos a 30 gramos/10 minutos y el cual es menor que el índice de fluidez del Componente (A).
2. La capa de película según la reivindicación 1, que tiene una temperatura de iniciación del termosellado no mayor que 105°C.
3. La capa de película según la reivindicación 1, en donde la composición tiene un ATREF-DV caracterizado por tener al menos 1 pico de temperatura bajo entre 30°C y 90°C, en donde el pico de temperatura más bajo tiene un Mv que es al menos 6 por ciento menor que el Mv medio de la composición.
- 20 4. La capa de película según la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado del Componente (A) es un interpolímero de etileno con al menos una alfa olefina C_3 - C_{20} .
5. La capa de película según la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno heterogéneamente ramificado es un copolímero de etileno y una alfa olefina C_3 - C_{20} .
- 25 6. La capa de película según la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno heterogéneamente ramificado es un copolímero de etileno y 1-octeno.
7. La capa de película según la reivindicación 3, en donde la composición polimérica incluye un coolímero de etileno/alfa olefina homogéneamente ramificado que es un copolímero de etileno y 1-octeno.
8. La capa de película según la reivindicación 1, en donde (B) tiene una densidad mayor que la densidad de la composición.
- 30 9. La capa de película según la reivindicación 1, en donde la composición comprende más del 40 por ciento (en peso de la composición total) del Componente (A).
10. La capa de película según la reivindicación 1, en donde la composición tiene una CRYSTAF-LS caracterizado por tener el pico de temperatura más bajo entre 30°C y 90°C, en donde el pico de temperatura más bajo tiene un Mw que es al menos 6 por ciento menor que el Mw medio de la composición.
- 35

FIG. 1

Curva normalizada

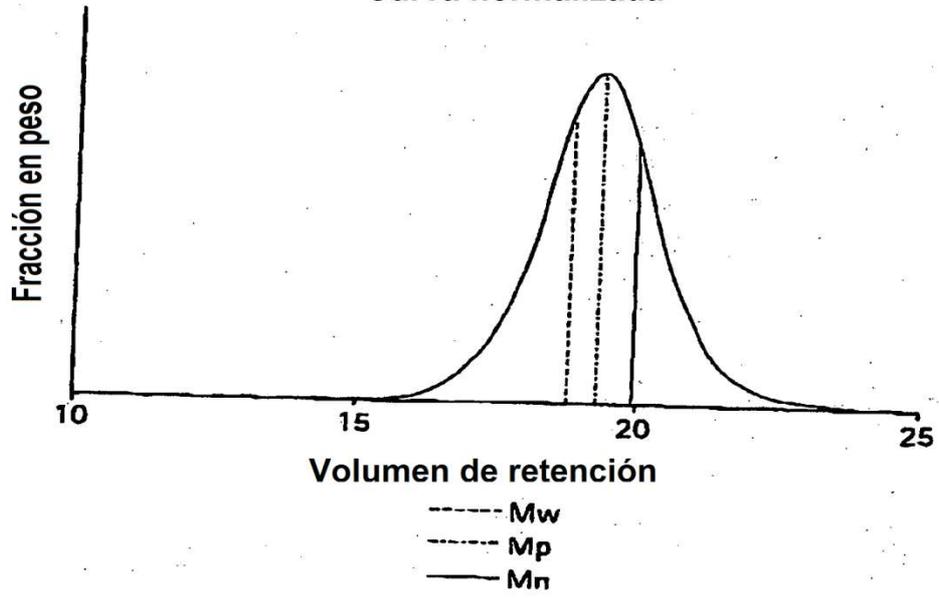


FIG. 2

ATREF-DV
Ejemplo 1

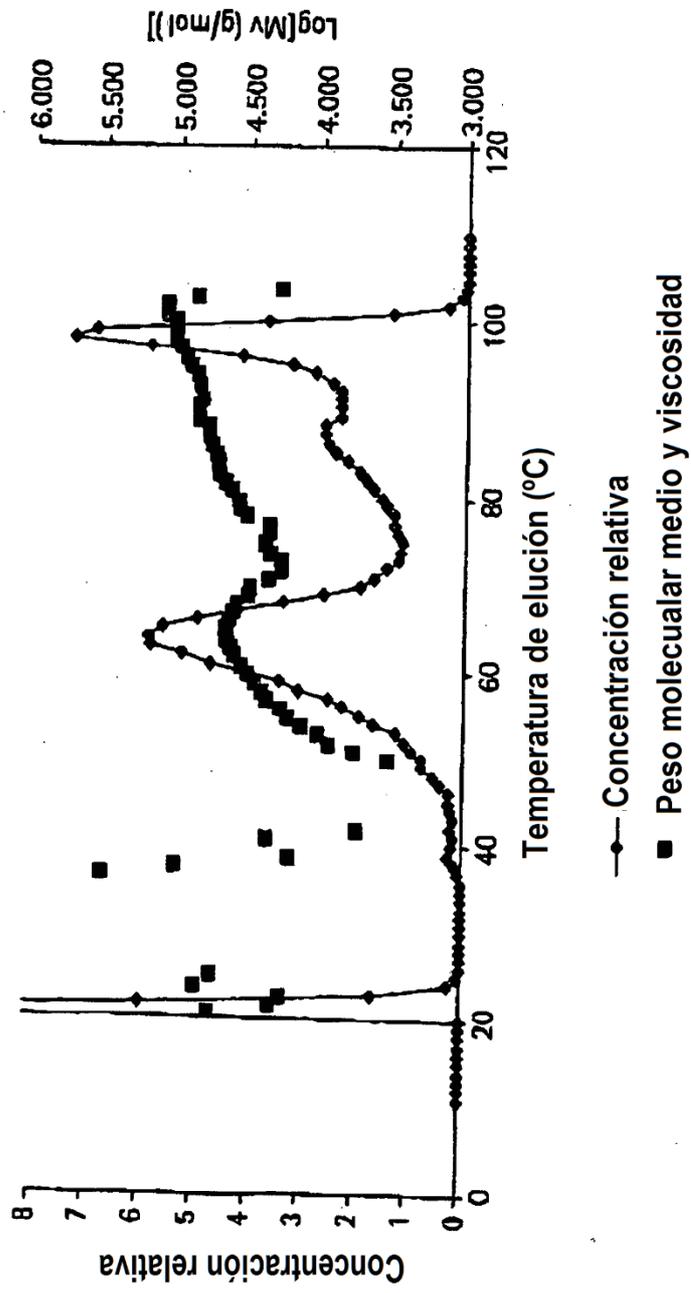


FIG. 3

Curva normalizada

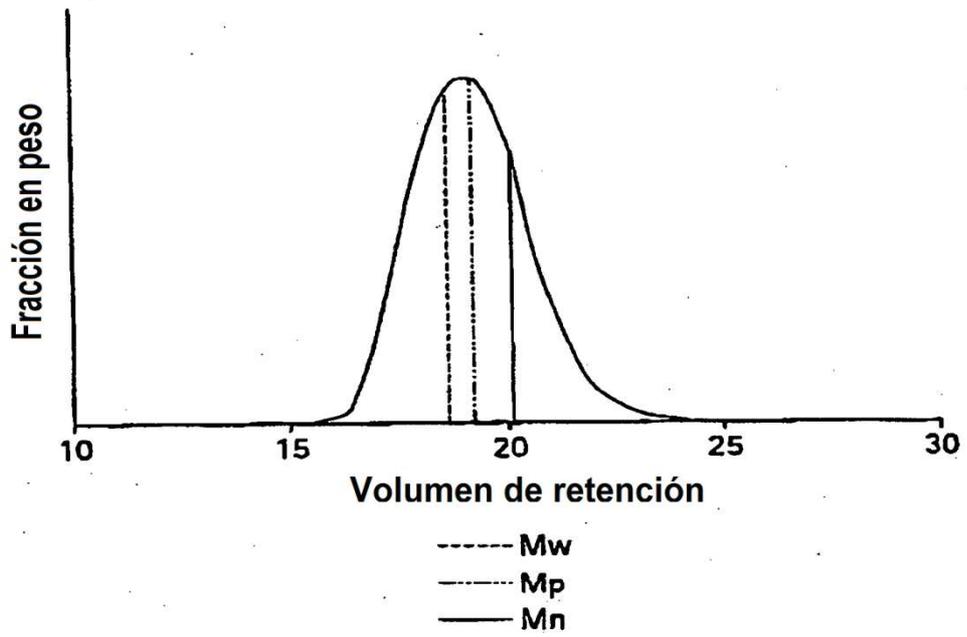


FIG. 4

ATREF-DV

Ejemplo comparativo 2

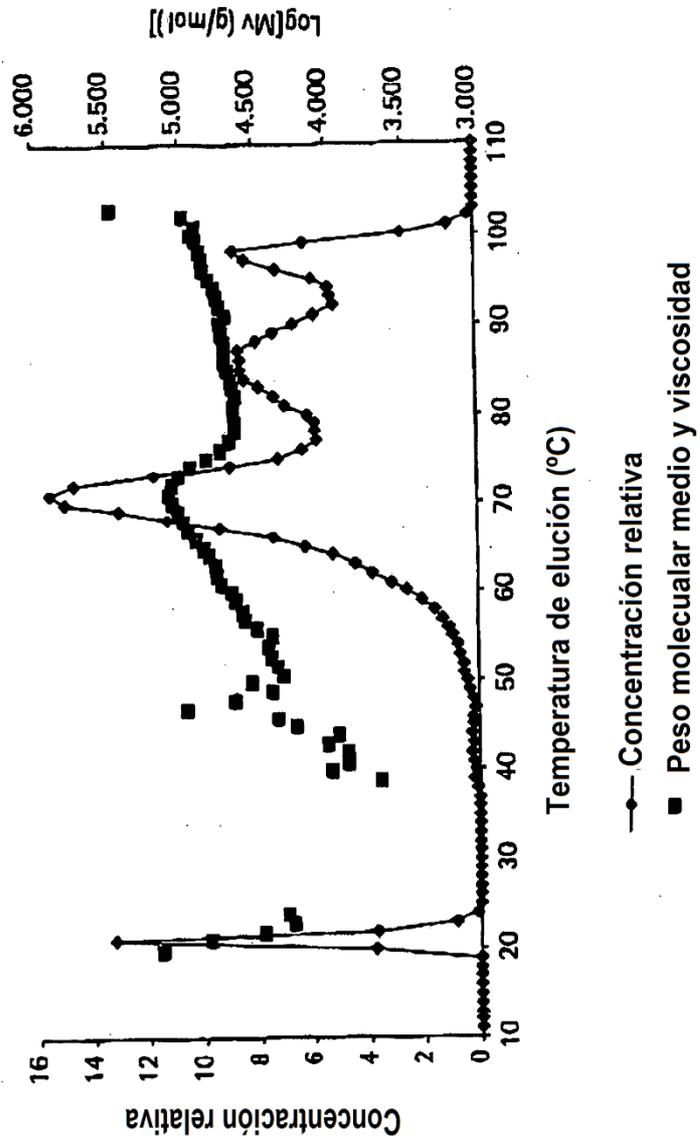


FIG. 5

Termosellado

12,7 μm (0,5 mil) Polímero A / 25,4 μm (1,0 mil) 75% Polímero A + 25% Polímero C /
25,4 μm (1,0 mil) Sellante

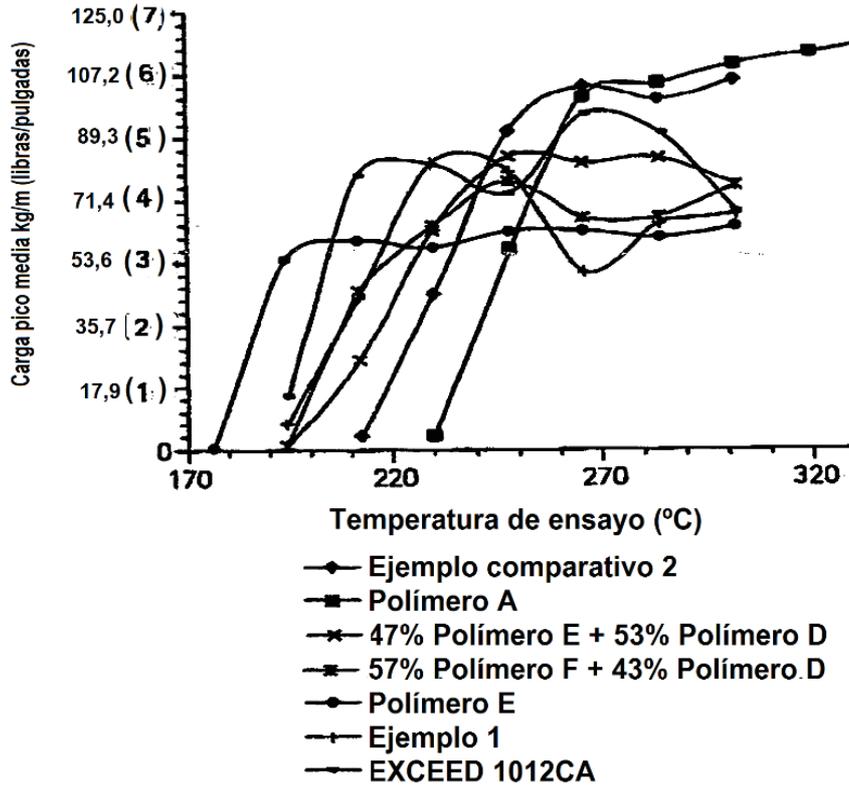


FIG. 6

Pegajosidad en caliente

12,7 μm (0,5 mil) Polímero A / 25,4 μm (1,0 mil) 75% Polímero A + 25% Polímero C /
25,4 μm (1,0 mil) Sellante

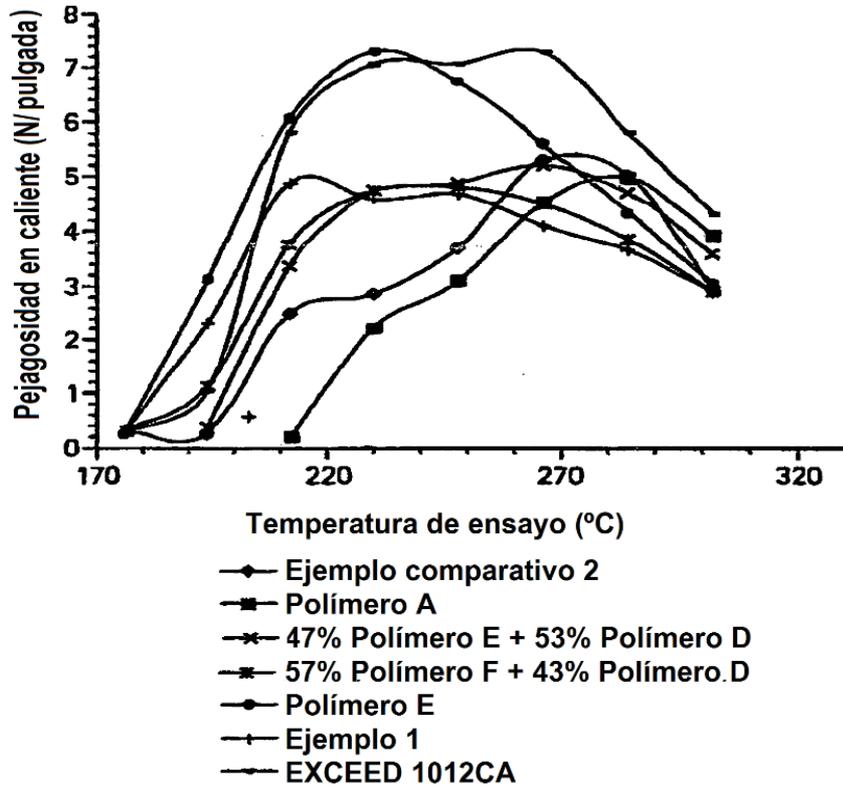


FIG. 7

Curva normalizada

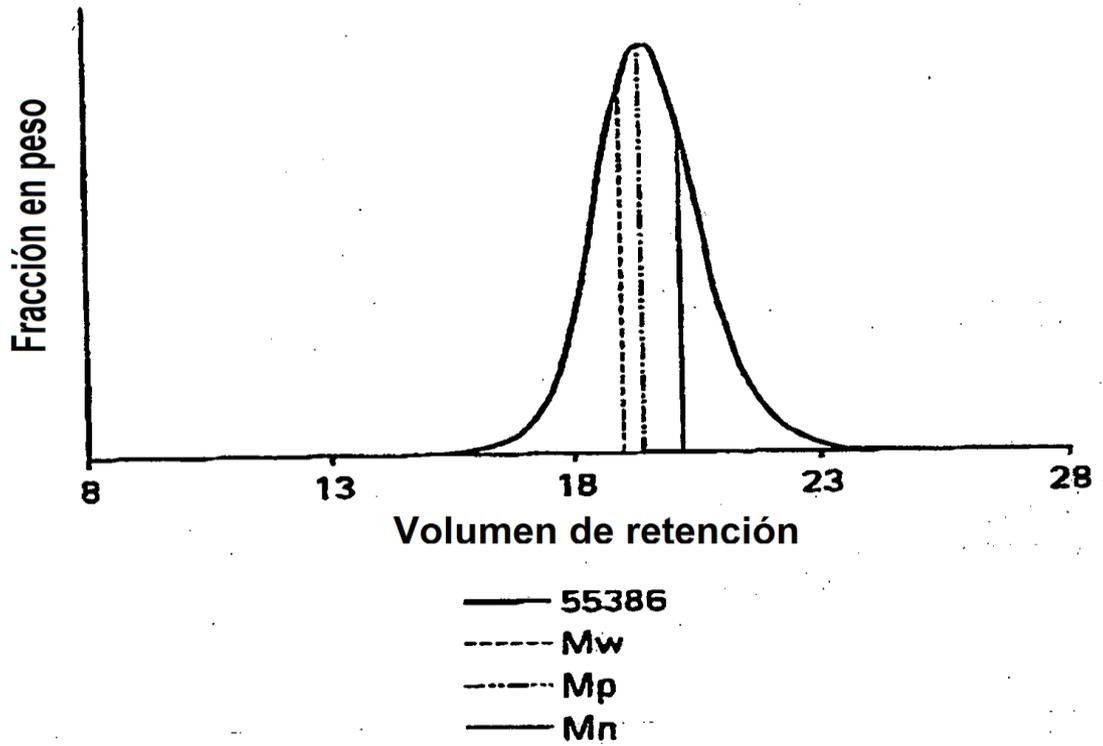


FIG. 8
ATREF-DV
Ejemplo 2

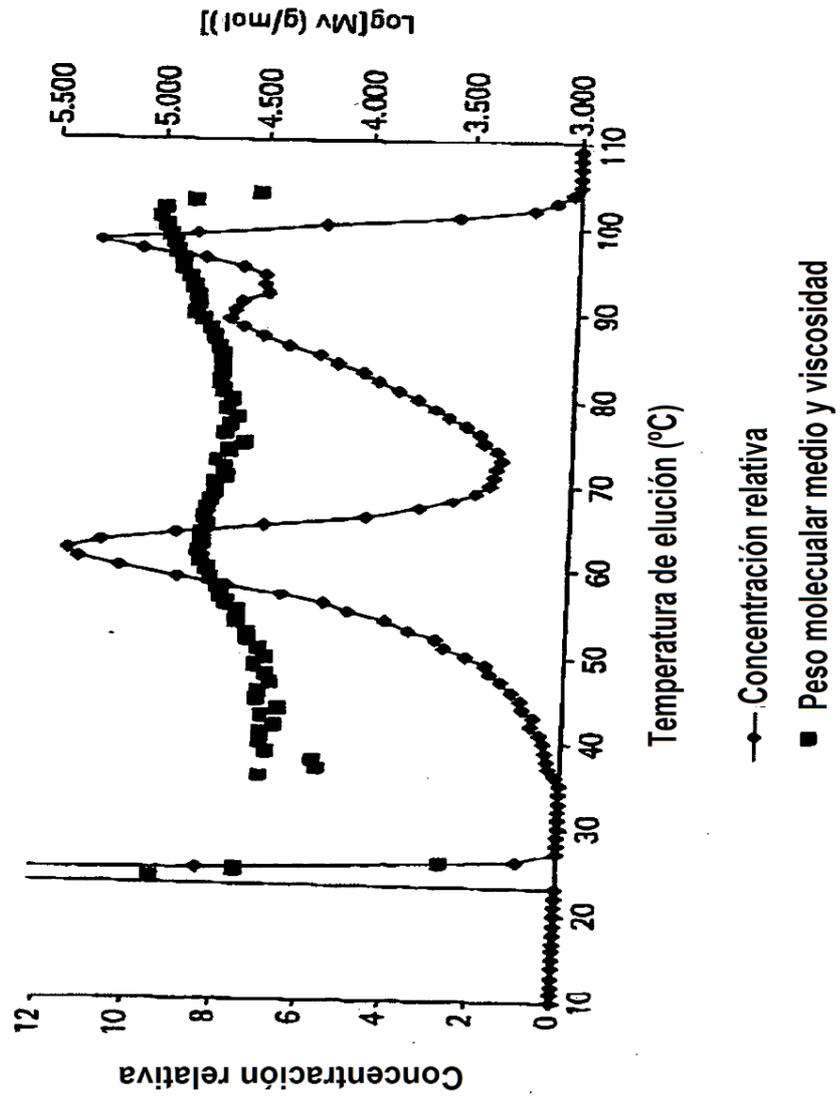


FIG. 9A

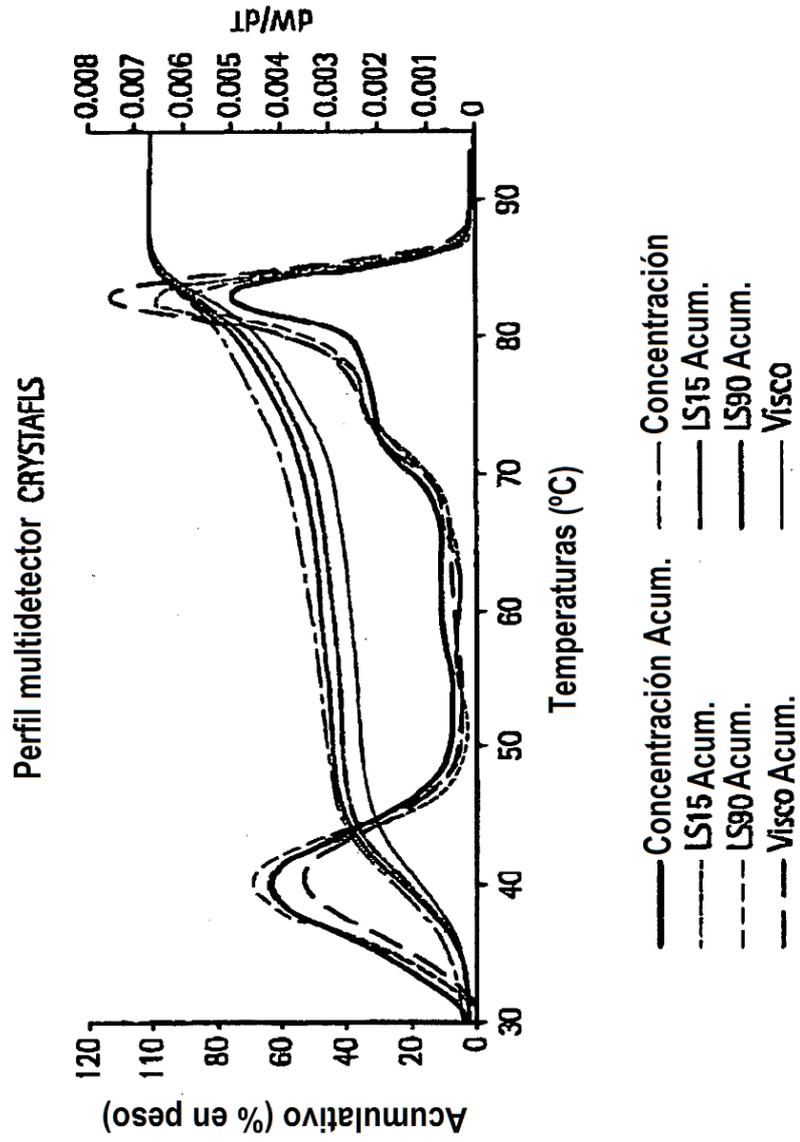


FIG. 9B

CRYSTAFELS- Medido y estimado MW/IV

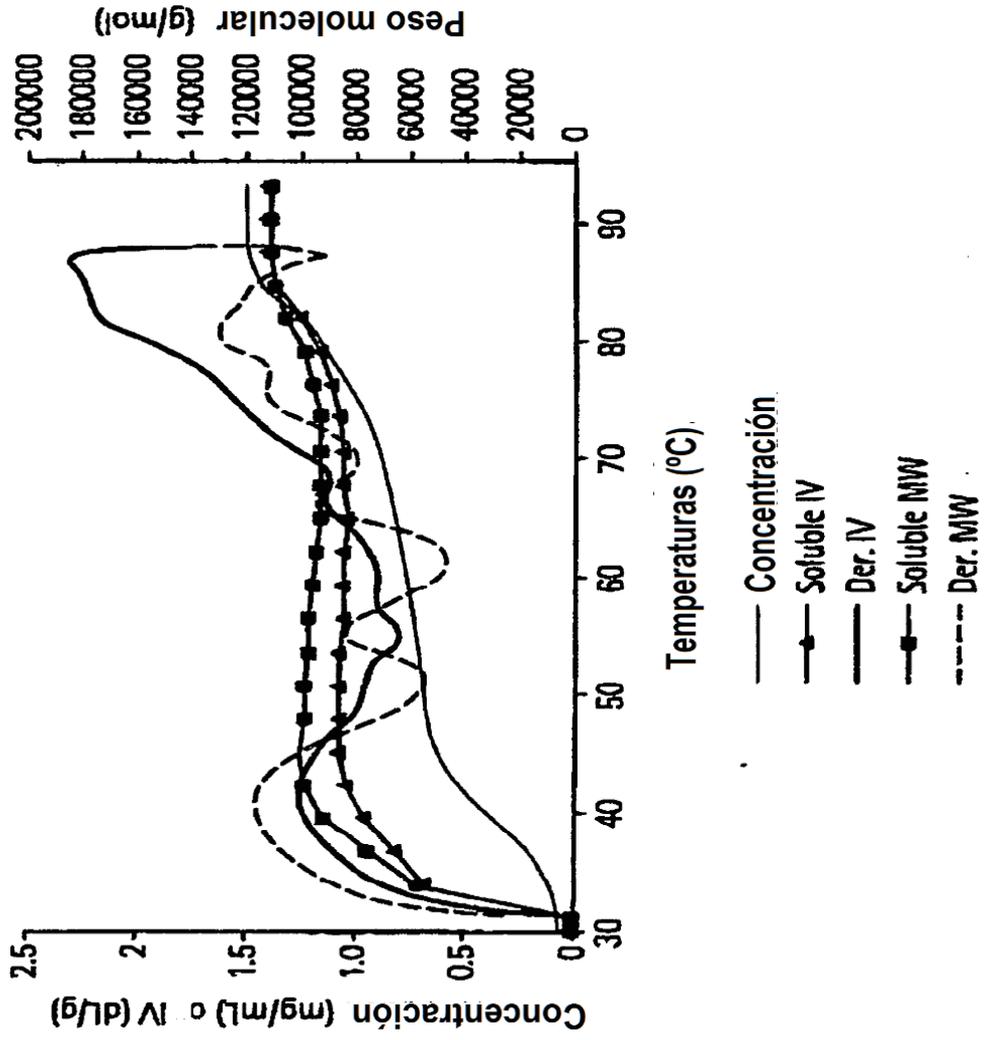


FIG. 10

Resistencia del termosellado

25,4 μm (1,0 mil) Polímero G / 25,4 μm (1,0 mil) Polímero H / 38,1 μm (1,5 mil) Sellante

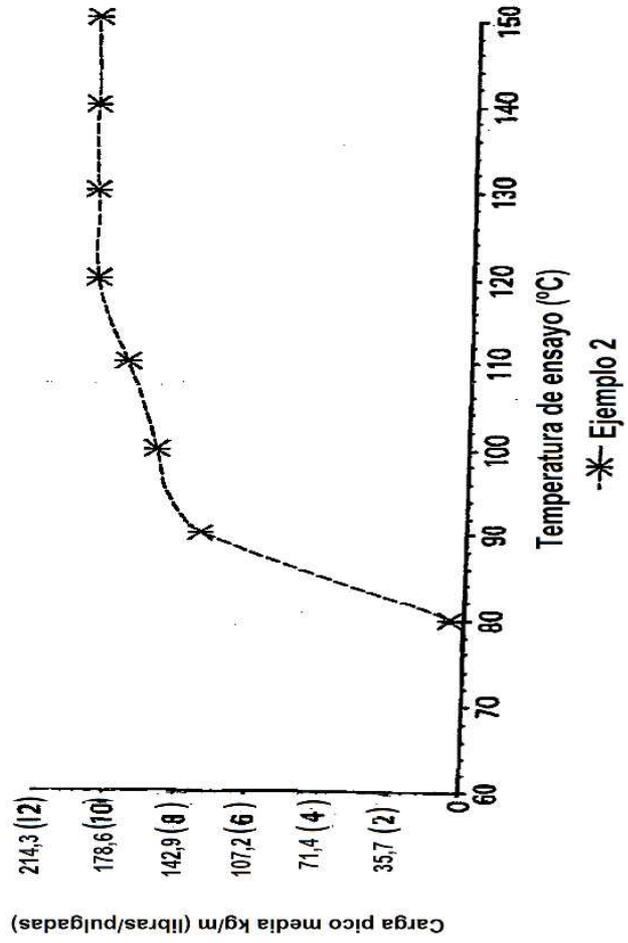


FIG. 11

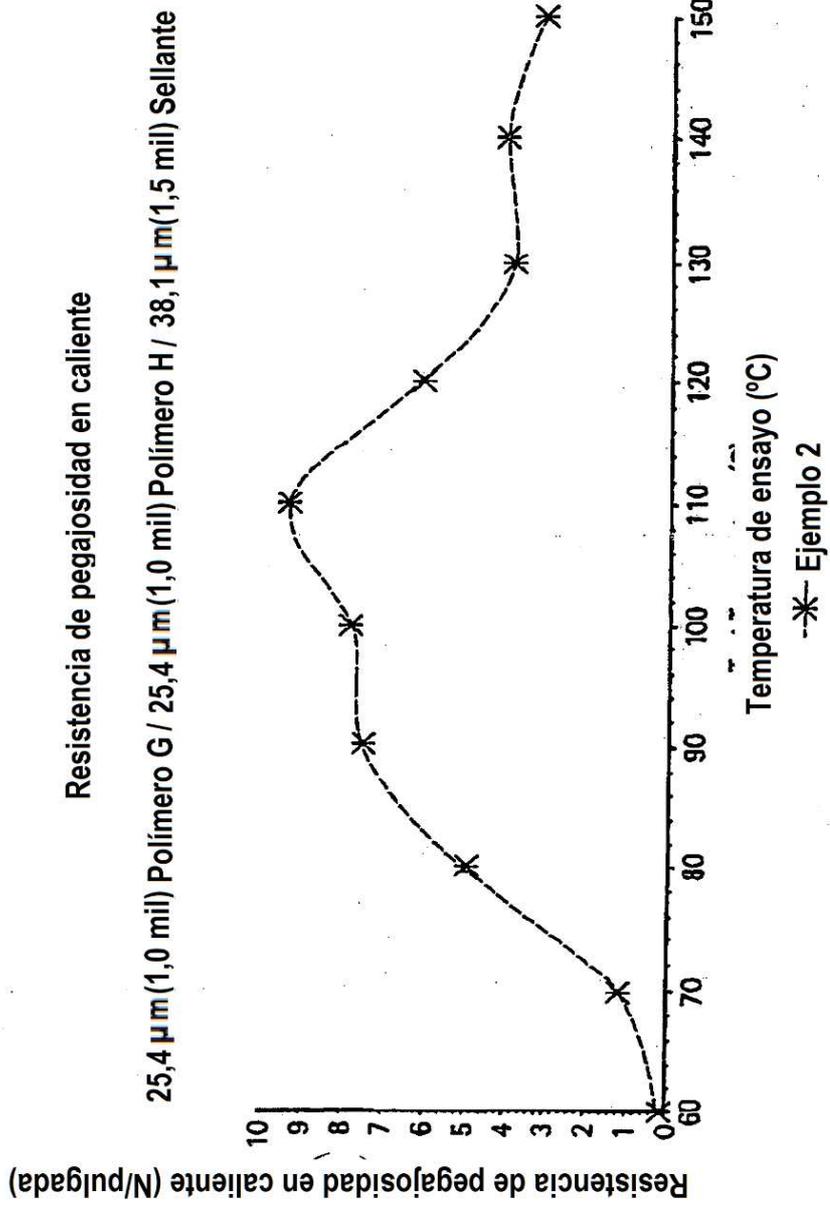


FIG. 12

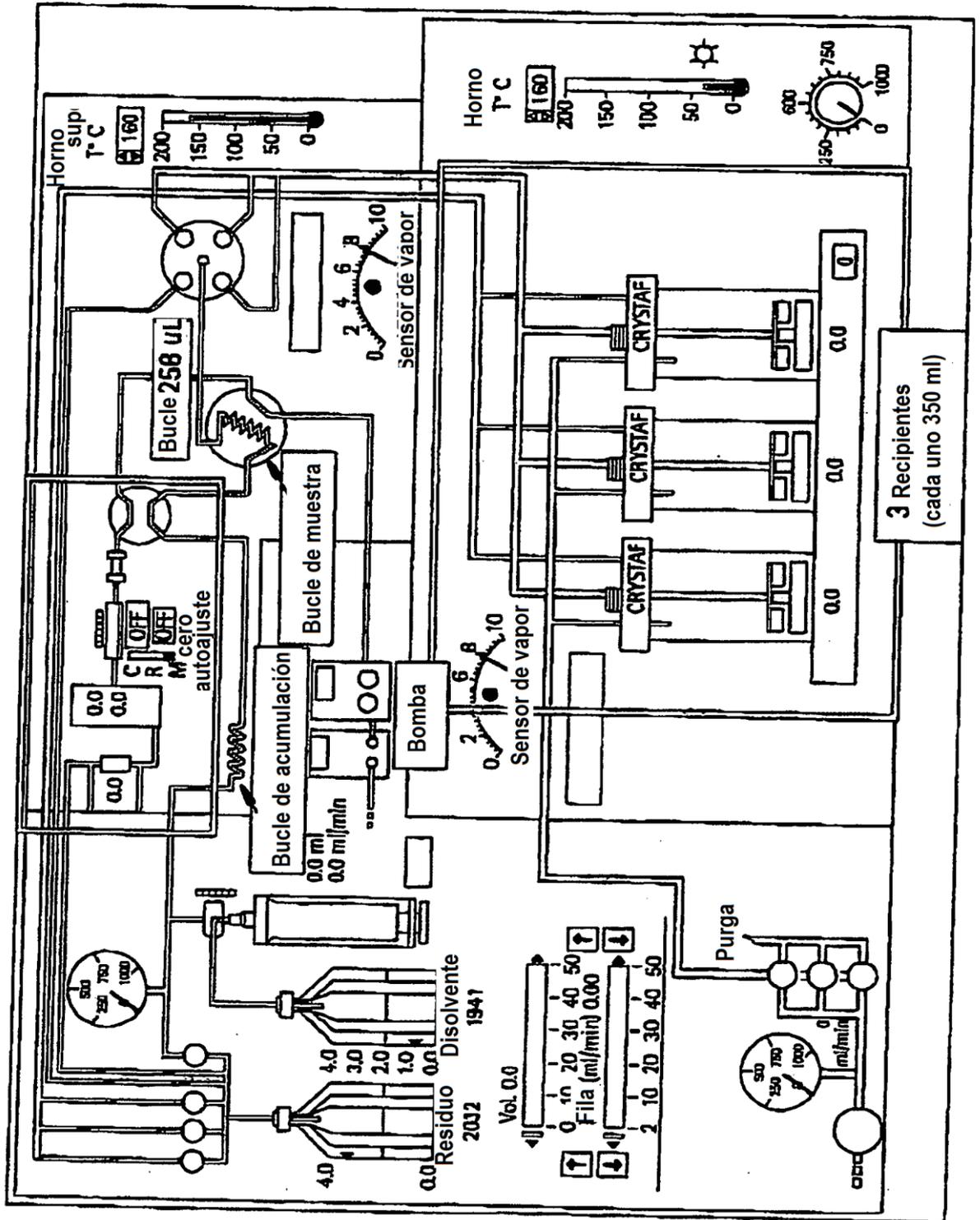


FIG. 13

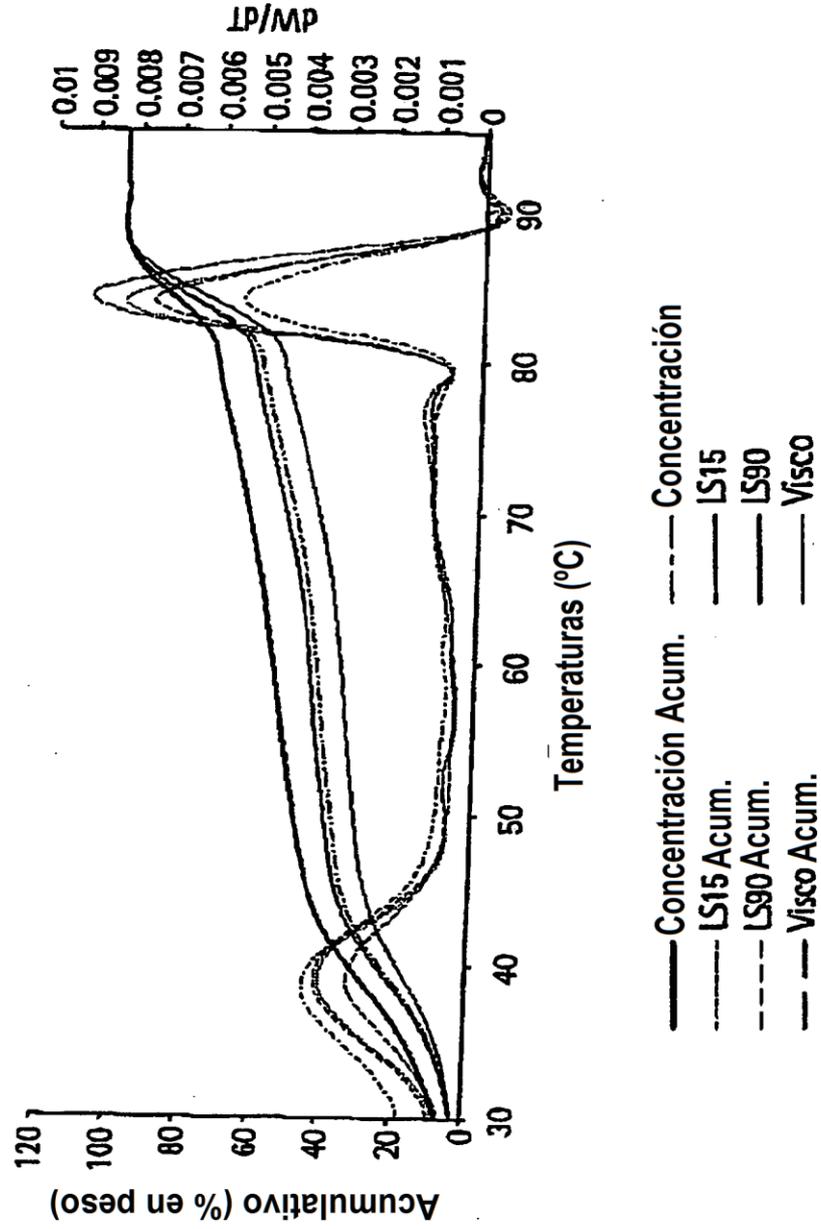


FIG. 14

