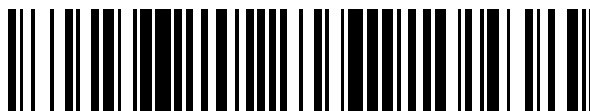


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 378**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
B65D 51/26 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2013 PCT/US2013/077936**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14106017**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2013 E 13821405 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2938646**

54 Título: **Una composición de poliolefina**

30 Prioridad:

27.12.2012 US 201261746151 P

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

21.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;
 KAPUR, MRIDULA;
 JAIN, PRADEEP;
 FONTAINE, PHILIP P.;
 GINGER, DOUGLAS S.;
 GILLESPIE, DAVID T. y
 BILGEN, MUSTAFA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 630 378 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una composición de poliolefina

Referencia a solicitudes relacionadas

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de envasado, y a un método para la producción de la misma.

Antecedentes de la invención

El uso de composiciones de poliolefina en aplicaciones de envasado por lo general es conocido. Se puede emplear cualquier método convencional para producir tales composiciones de poliolefina.

- 10 Se han empleado varias técnicas de polimerización por el uso de diferentes sistemas de catalizador para producir tales composiciones de poliolefina adecuadas para aplicaciones de envasado.

- 15 A pesar de los esfuerzos de investigación en el desarrollo de composiciones adecuadas para aplicaciones de envasado, todavía hay una necesidad de composiciones adecuadas para aplicaciones de envasado que tengan un buen equilibrio de procesabilidad así como también propiedades mecánicas mejoradas. En forma adicional, hay una necesidad de un método para producir tales composiciones adecuadas para aplicaciones de envasado que tengan un buen equilibrio de procesabilidad así como también propiedades mecánicas mejoradas.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de envasado, películas, estructuras de múltiples capas y dispositivos de envasado a partir de la misma.

- 20 La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para el aplicaciones de envasado que comprende: una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende (a) de 50 a 75 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,894 a 0,908 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 1 g/10 minutos, y (b) de 25 a 50 por ciento en peso de una segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina, y en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,924 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 2 g/10 minutos, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR, por su sigla en inglés) en el intervalo de 1,15 a 2,5, una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, y una tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 6 a 43, en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene por lo menos 2 picos en el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF, por su sigla en inglés), en el que cada pico comprende por lo menos 25 por ciento en peso del área total del perfil de elución, en el que la separación de las 2 posiciones pico se encuentra en el intervalo de 20 a 40°C, en el que un pico más alto de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución mayor que 90°C, y en el que un pico más bajo de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución en el intervalo de 50 a 80°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 4°C y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 9°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 8°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 25°C.

40 Breve descripción de los dibujos

Para el propósito de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es representativa; sin embargo, se entiende que esta invención no se limita a las disposiciones precisas y las instrumentalidades mostradas.

La **Figura 1** ilustra el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) para el Ejemplo Inventivo 1, el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2.

45 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de envasado, películas, estructuras de múltiples capas y dispositivos envasado a partir de las mismas.

- 50 La presente invención proporciona una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de envasado que comprende: una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende (a) de 50 a 75 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,894 a 0,908 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 1 g/10 minutos, y (b) de 25 a 50 por ciento en peso de una segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina, y en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -

- olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,924 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 2 g/10 minutos, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,15 a 2,5, una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, y una tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 6 a 43, en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene por lo menos 2 picos en el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), en el que cada pico comprende por lo menos 25 por ciento en peso del área total del perfil de elución, en el que la separación de las 2 posiciones pico se encuentra en el intervalo de 20 a 40°C, en el que un pico más alto de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución mayor que 90°C, y en el que un pico más bajo de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución en el intervalo de 50 a 80°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 4°C y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 9°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 8°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 25°C.
- 15 La composición de poliolefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más de otros polímeros. Por ejemplo, la composición de poliolefina puede comprender además uno o más polímeros de etileno, o uno o más de polímeros a base de propileno, o combinaciones de los mismos.

En una realización, una o más composiciones de interpolímero de etileno/ α -olefina y una o más composiciones de interpolímero de propileno/ α -olefina, de acuerdo con lo descrito en la presente memoria, se pueden mezclar por medio de cualquier método conocido para aquéllos con experiencia ordinaria en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, la mezcla en seco, y la mezcla por fusión a través de cualquier equipo adecuado, por ejemplo, un extrusor, para producir la composición de envasado de la invención.

La composición de poliolefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como TiO₂ o CaCO₃, opacificantes, nucleadores, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, estabilizadores UV, anti-bloqueadores, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, retardantes del calor, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olor, agentes antihongos, y combinaciones de los mismos. La composición de poliolefina puede contener de 0,01 a 10 por ciento por el peso combinado de tales aditivos, con base en el peso de la composición de polímero a base de etileno que incluye tales aditivos.

Composición de interpolímero de etileno/ α -olefina

- La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende (a) de 50 a 75 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,894 a 0,908 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 1 g/10 minutos, y (b) de 25 a 50 por ciento en peso de una segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina, y en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,924 g/cm³, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 2 g/10 minutos, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,15 a 2,5, una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, y una tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 6 a 43, en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene por lo menos 2 picos en el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), en el que cada pico comprende por lo menos 25 por ciento en peso del área total del perfil de elución, en el que la separación de las 2 posiciones pico se encuentra en el intervalo de 20 a 40°C, en el que un pico más alto de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución mayor que 90°C, y en el que un pico más bajo de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución en el intervalo de 50 a 80°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 4°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 9°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 8°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 25°C.
- 50 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina comprende (a) menos de o igual a 100 por ciento, por ejemplo, por lo menos 70 por ciento, o por lo menos 80 por ciento, o por lo menos 90 por ciento, de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos de 30 por ciento, por ejemplo, menos de 25 por ciento, o menos de 20 por ciento, o menos de 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α -olefina. El término "composición de interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (con base en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, en forma opcional, pueden contener por lo menos un comonómero.

Los comonómeros de α -olefina en forma típica tienen no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina con preferencia pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, y con mayor preferencia de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina representativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los uno o más

comonómeros de α -olefina, por ejemplo, se pueden seleccionar del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

5 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por tener una Constante de Distribución de Comonómero en el intervalo de 50 a 500, por ejemplo, de 100 a 450, o de 150 a 450, o de 190 a 450, o de 100 a 400.

La composición de polímero a base de etileno se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,15 a 2,5, por ejemplo, de 1,15 a, 2,0, de 1,2 a 2,0, o en la alternativa de 1,2 a 1,8.

10 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por tener una tangente delta a 0,1 radianes/segundo, determinada a 190°C, en el intervalo de 6 a 43, por ejemplo, de 6 a 40, de 6 a 35, de 6 a 30, de 10 a 40, de 10 a 35, o de 10 a 30.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,924 g/cm³, por ejemplo, de 0,912 a 0,920 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,910, 0,912, o 0,914 g/cm³ hasta un límite superior de 0,924, 0,922, o 0,920 g/cm³.

15 La primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,894 a 0,908 g/cm³, por ejemplo, de 0,896 a 0,906 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,894, 0,896, 0,898, 0,900 g/cm³ hasta un límite superior de 0,908, 0,906, 0,904, o 0,902 g/cm³.

20 La segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,940 a 0,955 g/cm³, por ejemplo, de 0,943 a 0,953 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,940, 0,943, o 0,945 g/cm³ hasta un límite superior de 0,955, 0,953, 0,952, o 0,951 g/cm³. La densidad de la segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina se puede aproximar con base en la densidad de un polímero preparado en un único reactor en las mismas condiciones de polimerización que la segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina en ausencia de la primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina.

25 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,0, 2,1, o 2,2 hasta un límite superior de 2,6, 2,8, 3,0, 3,5, o 4,0.

La primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 3,5, por ejemplo, de 2 a 3. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1, o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, o 3,5.

30 La segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 1,5 a 3,0, por ejemplo, de 2 a 3. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1, o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8, o 3,0.

35 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fusión (I_2) (a 190°C/2,16 kg) en el intervalo de 0,5 a 2,0 g/10 minutos, o de 0,5 a 1,5 g/10 minutos, o de 0,5 a 1,0 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I_2 a 190°C / 2,16 kg) puede ser desde un límite inferior de 0,5, 0,6, o 0,7 g/10 minutos hasta un límite superior de 0,9, 1,0, 1,2, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,5 g/10 minutos.

La primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fusión (I_2) (a 190°C / 2,16 kg) en el intervalo de 0,2 a 1 g/10 minutos, o de 0,3 a 0,5 g/10 minutos, o de 0,3 a 0,4 g/10 minutos.

40 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una insaturación de vinilo de menos de 0,1, o menos de 0,05 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polímero a base de etileno.

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un desgarro de Elmendorf intrínseco normalizado mayor que 147367 g/cm (375 g/mil), por ejemplo, mayor de 157480 g/cm (400 g/mil) o 167322 g/cm (425 g/mil).

45 La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como TiO₂, o CaCO₃, opacificantes, nucleadores, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, estabilizadores UV, anti-bloqueadores, agentes de deslizamiento, agentes de pegajosidad, retardantes del calor, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olor, agentes antihongos, y combinaciones de los mismos. La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede
50 contener de 0,1 a 10 por ciento del peso combinado de dichos aditivos, con base en el peso de la composición de polímero a base de etileno, que incluye tales aditivos.

En una realización, la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene por lo menos 2 picos en el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), en el que cada pico comprende por lo menos 25 por ciento en peso del área total del perfil de elución, y en el que la separación de las 2

posiciones pico se encuentra en el intervalo de 20 a 40°C, y en el que un pico más alto de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución mayor que 90°C, y en el que un pico más bajo de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución en el intervalo de 50 a 80°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 4°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 9°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 8°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 25°C.

Cualquier proceso de polimerización convencional se puede emplear para producir la composición de interpolímero de etileno/α-olefina. Tales procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, el proceso de polimerización en solución, por el uso de uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de tanque agitado, reactores por lotes en paralelo, en serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

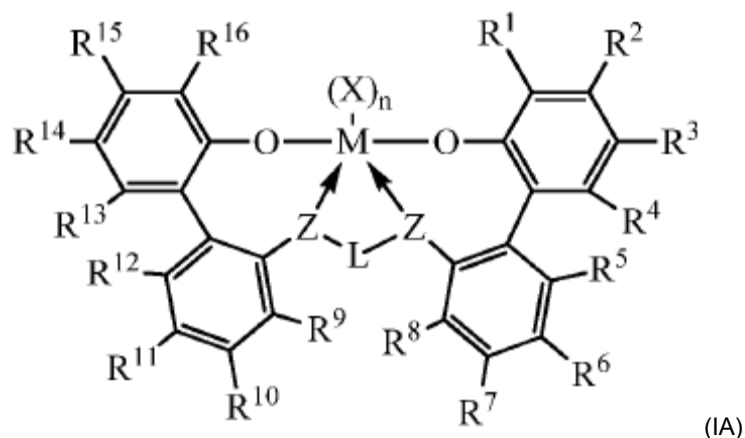
La composición de interpolímero de etileno/α-olefina, por ejemplo, se puede producir por medio del proceso de polimerización en fase de solución por el uso de uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien mezclados tales como uno o más reactores de bucle isotérmicos o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250°C; por ejemplo, de 115 a 200°C, y a presiones en el intervalo de 300 a 1000 psi; por ejemplo, 400 a 750 psi. En una realización en un reactor doble, la temperatura en el primer reactor se encuentra en el intervalo de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 150°C, y la temperatura del segundo reactor se encuentra en el intervalo de 150 a 200°C, por ejemplo, de 170 a 195°C. En otra realización en un solo reactor, la temperatura en el reactor se encuentra en el intervalo de 115 a 190°C, por ejemplo, de 115 a 150°C. El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de solución en forma típica se encuentra en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. El etileno, el disolvente, el hidrógeno, uno o más sistemas de catalizador, en forma opcional uno o más cocatalizadores, y en forma opcional uno o más comonómeros se suministran en forma continua a uno o más reactores. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. Luego se retira la mezcla resultante del interpolímero de etileno/alfa-olefina y disolvente del reactor y se aísla el interpolímero de etileno/alfa-olefina. El disolvente se recupera en forma típica a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir intercambiadores de calor y un tambor separador de líquido y vapor, y luego se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

En una realización, la composición de interpolímero de etileno/α-olefina se puede producir por medio de polimerización en solución en un sistema de reactor doble, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle doble, en el que etileno y en forma opcional una o más α-olefinas se polimerizan en la presencia de uno o más sistemas de catalizadores. En forma adicional, uno o más cocatalizadores pueden estar presentes.

En otra realización, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina se pueden producir a través de polimerización en solución en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en el que el etileno y en forma opcional una o más alfa-olefinas se polimerizan en la presencia de uno o más sistemas de catalizador.

Un sistema de catalizador representativo adecuado para la producción del primer interpolímero de etileno/α-olefina puede ser un sistema de catalizador que comprende un componente de procatalizador que comprende un complejo de metal-ligando de la fórmula (IA):



en el que:

M es titanio, zirconio, o hafnio, cada uno en forma independiente se encuentra en un estado de oxidación formal de

+2, +3, o +4; y

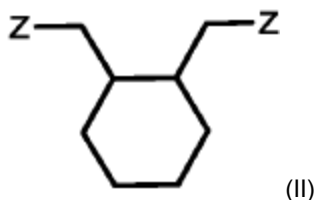
n es un número entero de 0 a 3, y en el que cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X es en forma independiente un ligando monodentado que es neutral, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutral, monoaniónico, o dianiónico; y

5 X y n se eligen de manera tal que el complejo de metal-ligando de la fórmula (IA) sea, en general, neutral; y

Cada Z es en forma independiente O, S, N-hidrocarbilo (C₁-C₄₀), o P-hidrocarbilo (C₁-C₄₀); y

El fragmento Z-L-Z está compuesto por la fórmula (II):



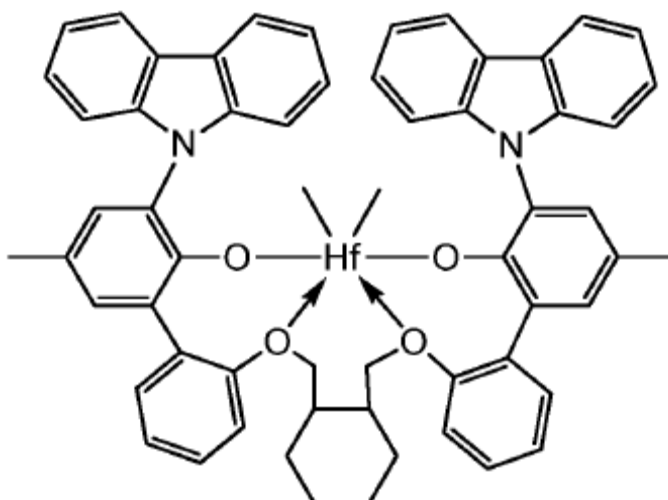
10 R¹⁻¹⁶ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y combinaciones de los mismos.

En forma opcional, dos o más grupos R (de R⁹⁻¹³ o R⁴⁻⁸) se pueden combinar juntos en estructuras de anillo, tales estructuras de anillo tienen de 3 a 50 átomos en el anillo con exclusión de cualquiera de los átomos de hidrógeno.

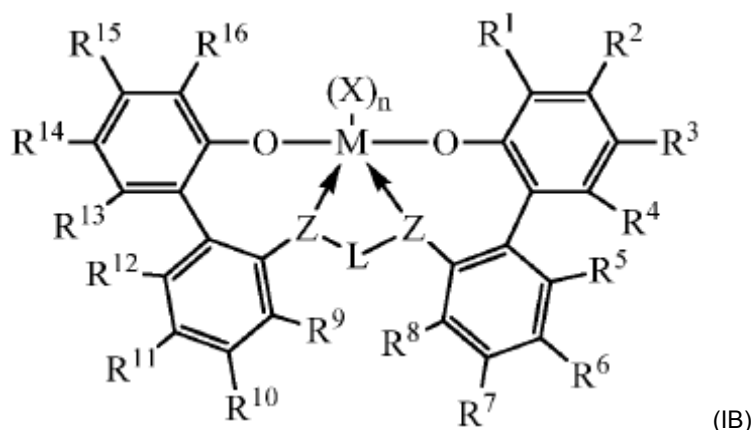
15 Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos en forma independiente no está sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes R^S; y

20 Cada R^S, en forma independiente es un átomo de halógeno, una sustitución de polifluoro, una sustitución de perfluoro, alquilo (C₁-C₁₈) no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R¹ se toman juntos para formar un alquileo (C₁-C₁₈) no sustituido, en el que cada R es en forma independiente un alquilo (C₁-C₁₈).

En una realización, el sistema de catalizador adecuado para la producción del primer interpolímero de etileno/α-olefina puede ser un sistema de catalizador que comprende dimetilo de bis((2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodihafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



25 Un sistema de catalizador representativa adecuada para la producción del segundo interpolímero de etileno/α-olefina puede ser un sistema de catalizador que comprende un componente de procatalizador que comprende un complejo de metal-ligando de la fórmula (IB):



en el que:

M es titanio, zirconio, o hafnio, cada uno en forma independiente se encuentra en un estado de oxidación formal de +2, +3, o +4; y

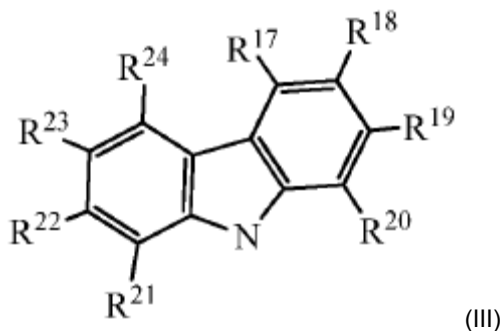
5 n es un número entero de 0 a 3, y en el que cuando n es 0, X está ausente; y

Cada X es en forma independiente un ligando monodentado que es neutral, monoaniónico, o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutral, monoaniónico, o dianiónico; y

X y n se eligen de manera tal que el complejo de metal-ligando de la fórmula (IB) sea, en general, neutral; y

10 Cada Z es en forma independiente O, S, N-hidrocarbilo (C_1-C_{40}), o P-hidrocarbilo (C_1-C_{40}); y L es hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) o heterohidrocarbilenilo (C_3-C_{40}), en el que el hidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos de carbono a 10 átomos de carbono que une los átomos de Z en la fórmula (IB) (al que está unido L) y el heterohidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) tiene una porción que comprende una cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos que une los átomos de Z en la fórmula (IB), en el que cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena principal enlazadora de 3 átomos a 10 átomos del heterohidrocarbilenilo (C_3-C_{40}) es en forma independiente un átomo de carbono o un heteroátomo, en el que cada heteroátomo es en forma independiente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en el que, en forma independiente cada R^C es hidrocarbilo (C_1-C_{30}), cada R^P es hidrocarbilo (C_1-C_{30}); y cada R^N es hidrocarbilo (C_1-C_{30}) o ausente; y

R¹, R¹⁶ o ambos comprenden de la fórmula (III), y con preferencia R¹ y R¹⁶ son los mismos; y



20 R¹⁻²⁴ se seleccionan del grupo que consiste en un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R_C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, y combinaciones de los mismos.

25 Cuando R₂₂ es H, entonces R₁₉ es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R_C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o un átomo de halógeno; y

Cuando R₁₉ es H, entonces R₂₂ es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R_C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o un átomo de halógeno; y

30 Con preferencia, R₂₂ y R₁₉ son ambos un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R_C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o un átomo de halógeno; y

Cuando R_8 es H, entonces R_9 es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R_C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o un átomo de halógeno; y

5 Cuando R_9 es H, entonces R_8 es un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R_C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o un átomo de halógeno; y

Con preferencia, R_8 y R_9 son ambos un hidrocarbilo (C_1-C_{40}), heterohidrocarbilo (C_1-C_{40}); $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R_C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$ o un átomo de halógeno; y

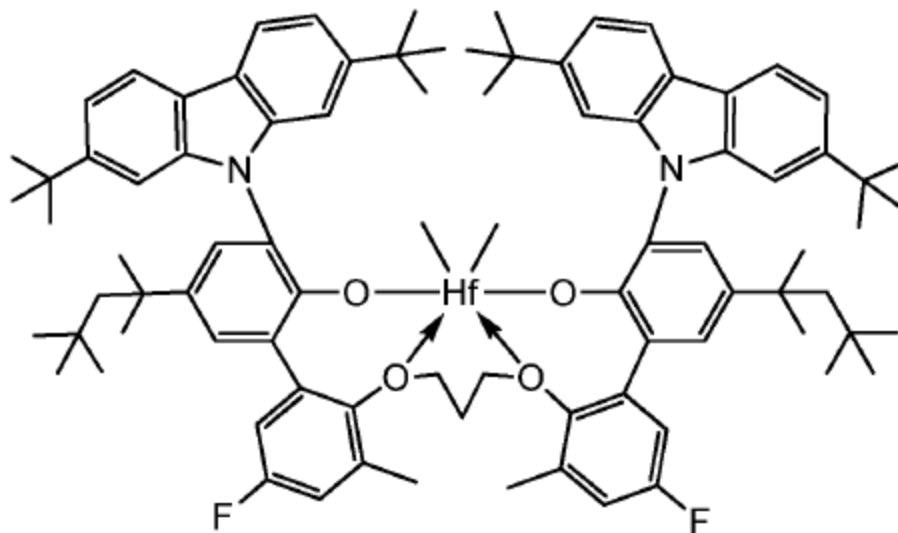
10 En forma opcional dos o más grupos R (de R^{9-13} o R^{4-8}) se pueden combinar juntos en estructuras de anillo, tales estructuras de anillo tienen de 3 a 50 átomos en el anillo con exclusión de cualquiera de los átomos de hidrógeno.

Cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $P(R^P)_2$, $N(R^N)_2$, OR^C , SR^C , NO_2 , CN , CF_3 , $R^C S(O)-$, $R^C S(O)_2-$, $(R_C)_2C=N-$, $R^C C(O)O-$, $R^C OC(O)-$, $R^C C(O)N(R)-$, $(R^C)_2NC(O)-$, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos en forma independiente no están sustituidos o están sustituidos por uno o más sustituyentes R^S ; y

15 Cada R^S en forma independiente es un átomo de halógeno, una sustitución de polifluoro, una sustitución de perfluoro, alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido, F_3C- , FCH_2O- , F_2HCO- , F_3CO- , R_3Si- , R_3Ge- , $RO-$, $RS-$, $RS(O)-$, $RS(O)_2-$, R_2P- , R_2N- , $R_2C=N-$, $NC-$, $RC(O)O-$, $ROC(O)-$, $RC(O)N(R)-$, o $R_2NC(O)-$, o dos de los R^S se toman juntos para formar un alquileo (C_1-C_{18}) no sustituido, en el que cada R es en forma independiente un alquilo (C_1-C_{18}) no sustituido.

En forma opcional, dos o más grupos R (de R^{20-24}) se pueden combinar juntos en estructuras de anillo, tales estructuras de anillo tienen de 3 a 50 átomos en el anillo con exclusión de cualquiera de los átomos de hidrógeno.

25 En una realización, el sistema de catalizador adecuado para producir el segundo interpolímero de etileno/ α -olefina puede ser un sistema de catalizador que comprende dimetilo de ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



Componente del Cocatalizador

30 Los sistemas de catalizadores descritos con anterioridad se pueden hacer catalíticamente activo por medio del contacto con, o combinándolos con, el cocatalizador de activación o por el uso de una técnica de activación, tal como aquellas que son conocidas en la técnica para su uso con las reacciones de polimerización de olefinas a base de metal. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen aluminos de alquilo; aluminoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y

35 compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (que incluyen el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan las combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término "aluminio de alquilo" significa un dihidruro de aluminio de monoalquilo o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se conocen en, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos Número (USPN) US 6.103.657. Los ejemplos de

alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado por triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

5 Los cocatalizadores de activación de ácidos de Lewis representativos son compuestos de metales del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes de hidrocarbilo de acuerdo con lo descrito en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos de metales del Grupo 13 representativos son aluminio sustituido por tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo)- boro. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metales del Grupo 13 representativos son aluminio sustituido por tri(hidrocarbilo) o los compuestos de tri(hidrocarbilo)-boro son tri(alquil(C₁-C₁₀))aluminio o compuestos de boro de tri(arilo(C₆-C₁₈)) y derivados halogenados (que incluyen perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metales del Grupo 13 representativos son tris(fenil sustituido por flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un tris(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borato (por ej., tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio tetra (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (por ej., bis(octadecil)metilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borano). De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)N(H)₃⁺, o N(H)₄⁺, en la que cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) pueden ser los mismos o diferente.

10 Las combinaciones representativas de cocatalizadores de activación de ácidos de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un tri(alquil(C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(arilo (C₆-C₁₈))boro halogenado, en especial un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones representativas son combinaciones de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, en especial tris(pentafluorofenil)borano con un alumoxano polimérico u oligomérico. Las proporciones de las realizaciones representativas del número de moles de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) [por ej., (complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tri(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano))] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones representativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

25 Muchas cocatalizadores de activación y técnicas de activación se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos de metal-ligando en las siguientes USPN: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Los ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en US 5.296.433. Los ejemplos de sales de ácidos de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente oxidante catiónico y un anión no coordinante compatible como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5.321.106. Los ejemplos de sales de carbonio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5.350.723. Los ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización de adición se describen en US 5.625.087. Los ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en US 5.296.433. Algunos de estos catalizadores se describen también en una porción de US 6.515.155 B1, comenzando en la columna 50, en la línea 39, y hasta la columna 56, en la línea 55.

40 En algunas realizaciones, los sistemas de catalizadores descritos con anterioridad se pueden activar para formar una composición de catalizador activo por medio de la combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, en especial aluminoxano de metilo, así como también compuestos formadores de iones inertes, compatibles y no coordinantes. Los cocatalizadores representativos adecuados incluyen, pero no se limitan a aluminoxano de metilo modificado (MMAO, por su sigla en inglés), bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina (RIBS-2), aluminio de trietilo (TEA, por su sigla en inglés), y cualquier combinación de los mismos.

45 En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se utilizan en combinación entre sí. Una combinación preferida en especial es una mezcla de un tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico.

Aplicaciones de uso final de la composición de poliolefina

50 La composiciones de poliolefina de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en cualquier aplicación de envasado de alimento, consumo e industriales tales como películas de construcción, sacos de envío pesados, películas protectoras, gestión de residuos, y películas agrícolas, que requieren películas con propiedades de alta resistencia a dardos, punciones y/o al desgarro.

55 Las composiciones de poliolefina de acuerdo con la presente invención se pueden formar en una película, una hoja, o una estructura de múltiples capas. Tales estructuras de múltiples capas en forma típica comprenden una o más capas de película u hojas que comprenden las composiciones de poliolefina de la invención. La estructura de múltiples capas puede comprender además una o más capas que comprenden una o más poliamidas, uno o más poliésteres, una o más poliolefinas, y combinaciones de los mismos.

5 Las composiciones de poliolefina inventivas de acuerdo con la presente invención se caracterizan por dos o más de los siguientes: (a) tienen un impacto por Dardo A de por lo menos 1000 g, medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada dentro una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil; (b) tiene un impacto por Dardo B de por lo menos 400 g, medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil; y/o (c) tiene un desgarro de Elmendorf de dirección de máquina normalizada de por lo menos 98425 g/cm (250 g/mil), medido de acuerdo con la norma ASTM D1922, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil.

10 La composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, de 5 a 20 por ciento en peso de polietileno de baja densidad (LDPE, por su sigla en inglés), y en el que el Impacto por Dardo A es mayor que 275 g, con preferencia mayor que 300 g medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil.

Ejemplos

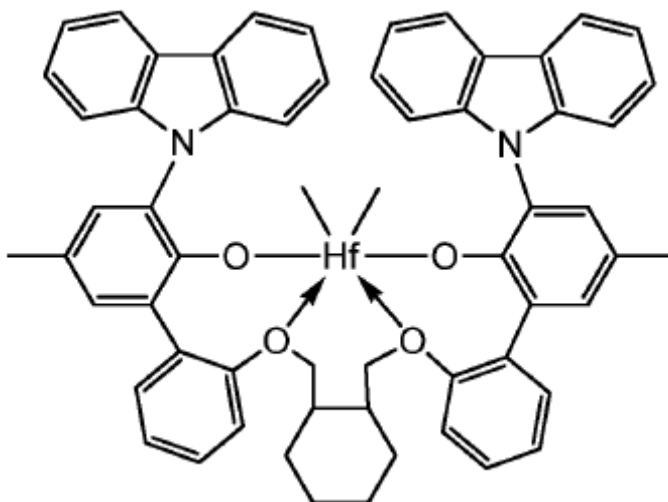
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

15 **Composición de poliolefina inventiva 1**

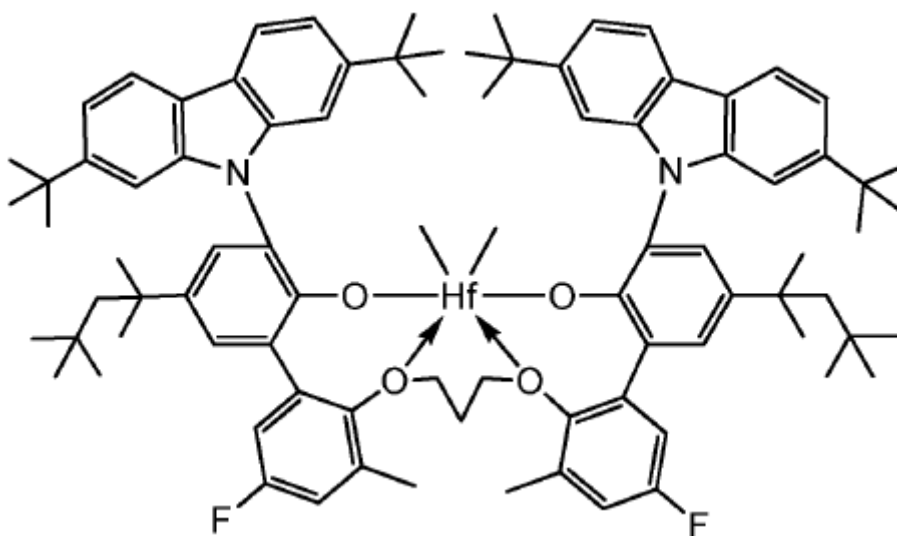
La composición de poliolefina inventiva 1 (IPC-1, por su sigla en inglés) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 0,96 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 6,3. Se midieron las propiedades adicionales de la IPC-1, y se presentan en la Tabla 2.

20 La IPC-1 se preparó por medio de polimerización en solución en un sistema de reactor de doble bucle en presencia de un primer sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el primer y un segundo sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el segundo reactor.

El primer sistema de catalizador comprende bis(2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodihafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



25 El segundo sistema de catalizador comprende dimetilo de ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



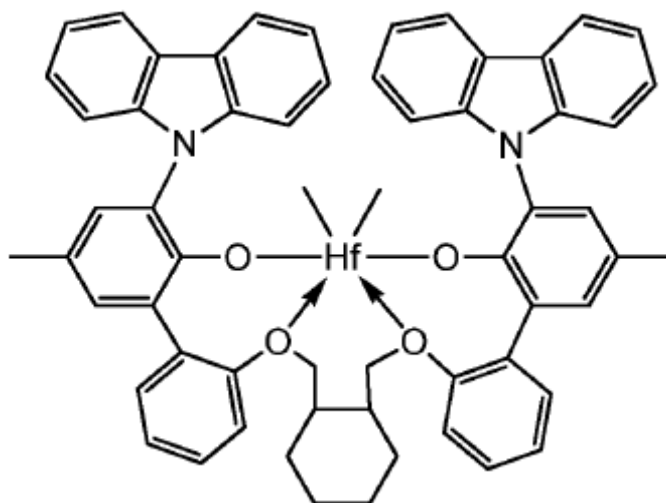
Las condiciones de polimerización para la IPC-1 se presentan en la Tabla 1. Con referencia a la Tabla 1, MMAO es aluminoxano de metilo modificado; y RIBS-2 es bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de amina, utilizados como cocatalizadores.

5 Composición de poliolefina inventiva 2

La composición de poliolefina inventiva 2 (IPC-2) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 0,74 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 6,1. Se midieron las propiedades adicionales de la IPC-2 y se presentan en la Tabla 2.

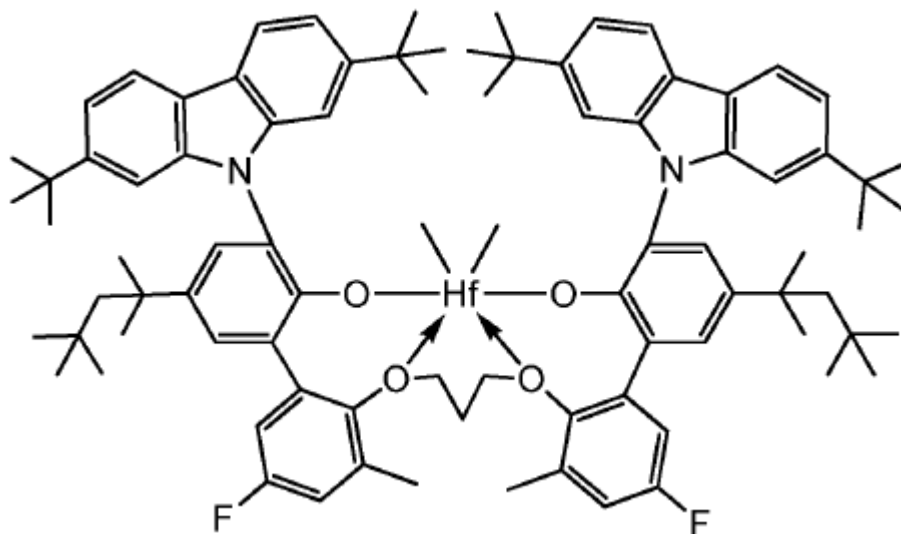
- 10 La IPC-2 se preparó por medio de polimerización en solución en un sistema de reactor de doble bucle en presencia de un primer sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el primer y un segundo sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el segundo reactor.

El primer sistema de catalizador comprende bis(2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodihafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



15

El segundo sistema de catalizador comprende dimetilo de ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-((3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



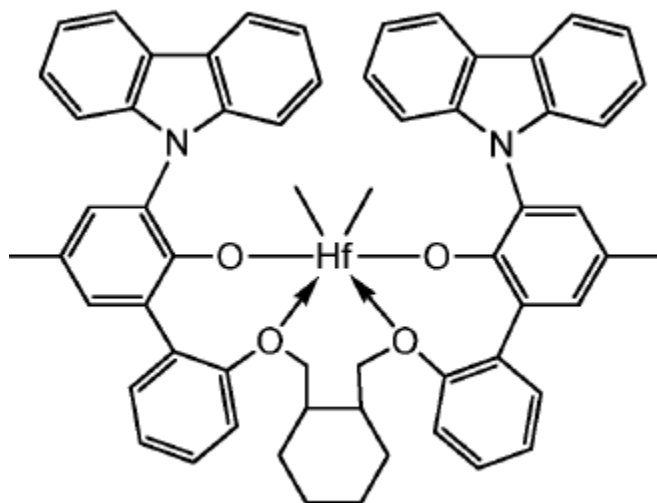
Las condiciones de polimerización para la IPC-2 se presentan en la Tabla 1. Con referencia a la Tabla 1, MMAO es aluminoxano de metilo modificado; y RIBS-2 es bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de amina, utilizados como cocatalizadores.

5 Composición de poliolefina inventiva 3

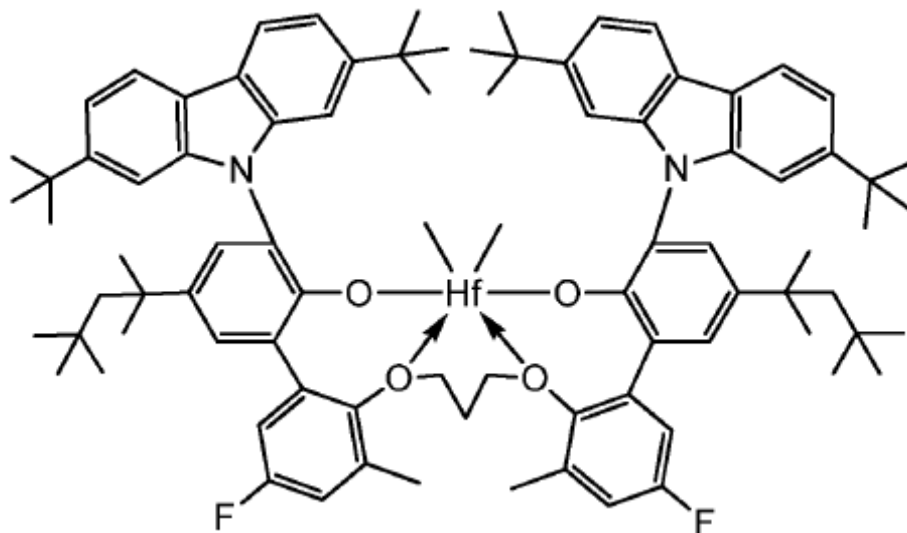
La composición de poliolefina inventiva 3 (IPC-3) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,68 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 6,8. Se midieron las propiedades adicionales de la IPC-3, y se presentan en la Tabla 2.

- 10 La IPC-3 se preparó por medio de polimerización en solución en un sistema de reactor de doble bucle en presencia de un primer sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el primer y un segundo sistema de catalizador, de acuerdo con lo descrito a continuación, en el segundo reactor.

El primer sistema de catalizador comprende bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodiilhafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



- 15 El segundo sistema de catalizador comprende dimetilo de ((3-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(3'-(2,7-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-3-metil-5'-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)propoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentano-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)hafnio (IV), representado por la siguiente fórmula:



Las condiciones de polimerización para la IPC-3 se presentan en la Tabla 1. Con referencia a la Tabla 1, MMAO es aluminoxano de metilo modificado; y RIBS-2 es bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de amina, utilizados como cocatalizadores.

5 Composición de poliolefina comparativa 1

La composición de poliolefina comparativa 1 (CPC-1) comprende un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,917 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 0,99 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 8,4. Las propiedades adicionales de la CPC-1 se presentan en la Tabla 2. La CPC-1 se preparó por medio de polimerización en solución en un sistema de reactor de doble bucle.

Composición de poliolefina comparativa 2

La composición de poliolefina comparativa 2 (CPC-2) comprende un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,919 g/cm³, un índice de fusión (I₂), medido a 190°C, y 2,16 kg, de aproximadamente 0,94 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I₁₀/I₂) de aproximadamente 5,6. Las propiedades adicionales de la CPC-2 se presentan en la Tabla 2. La CPC-2 se preparó por medio de polimerización en fase gaseosa en un sistema de reactor único de lecho fluidizado.

Tabla 1

Muestra Núm.	Unidades	IPC-1	IPC-2	IPC-3
SUMINISTROS DEL REACTOR				
Rx1 Flujo Total de Disolvente	kg/h (lb/h)	453,1 (999)	531,1 (1171)	479,4 (1057)
Rx1 Flujo de Etileno Fresco	kg/h (lb/h)	82,1 (181)	96,6 (213)	83 (183)
Rx1 Flujo Total de Etileno	kg/h (lb/h)	85,7 (189)	100,7 (222)	86,6 (191)
Rx1 Flujo de Comonomero Fresco	kg/h (lb/h)	14,9 (33)	13,1 (29)	15,9 (35)
Rx1 Flujo Total de Comonomero	kg/h (lb/h)	34 (75)	30,4 (67)	34,9 (77)
Rx1 Relación de Suministro de Disolvente/Etileno	Relación	5,51	5,49	5,78
Rx1 Porcentaje Molar de Hidrógeno	% en moles	1,01	1,00	0,78
Rx2 Flujo Total de Disolvente	kg/h (lb/h)	165,1 (364)	108,4 (239)	174,6 (385)
Rx2 Flujo de Etileno Fresco	kg/h (lb/h)	61,2 (135)	40,4 (89)	65,3 (144)
Rx2 Flujo Total de Etileno	kg/h (lb/h)	62,6 (138)	41,3 (91)	66,7 (147)
Rx2 Flujo de Comonomero Fresco	kg/h (lb/h)	0	0	0
Rx2 Flujo Total de Comonomero	kg/h (lb/h)	7,2 (16)	3,6 (8)	7,2 (16)
Rx2 Relación de Suministro de Disolvente/Etileno	Relación	2,69	2,68	2,67
Rx2 Porcentaje Molar de Hidrógeno	% en moles	2,17	2,79	1,74

ES 2 630 378 T3

REACCIÓN				
Rx1 Temperatura de Control	°C	130	140	130
Rx1 Concentración del Comonomero de Salida	g/L	23,2	16,9	23,1
Rx1 Conversión de Etileno	%	79,7	78,7	82,1
Rx1 Conc. de C2 de Salida de FTnIR (bruto)	g/L	19,7	20,1	17,2
Rx1 Conc. de C2 de Salida de FTnIR (cor.),	g/L	19,7	20,1	17,2
Rx1 Factor de Corrección de FTnIR	g/L	0,0	0,0	0,0
Rx1 Viscosidad de Log		3,30	3,16	3,46
Rx1 Viscosidad	cP	1993	1450	2894
Rx2 Temperatura de Control	°C	189	170	190
Rx2 Concentración del Comonomero de Salida	g/L	9,8	9,8	10,2
Rx2 Conversión de Etileno	%	72,2	67,0	71,7
Rx2 Conc. de C2 de Salida de FTnIR (bruto)	g/L	20,8	17,0	19,5
Rx2 Conc. de C2 de Salida de FTnIR (cor.)	g/L	17,1	16,2	17,0
Rx2 Factor de CORRECCIÓN de FTnIR	g/L	-3,7	-0,8	-2,5
Rx2 Viscosidad de Log		2,72	2,90	2,80
Rx2 Viscosidad		530	790	627
Rx1 División		60	70	60
CATALIZADOR				
Rx1 Eficiencia del Catalizador	Kg del Polímero/kg del metal catalizador	23070000	16735402	10899536
Rx1 Relación Molar de RIBS-2	Relación	3,3	2,0	1,7
Rx1 Relación Molar de MMAO	Relación	81	> 100	12
Rx2 Eficiencia del Catalizador	kg del Polímero/kg del metal catalizador	22000000	18500000	3999069
Rx2 Relación Molar de RIBS-2	Relación	3,7	4,2	1,9
Rx2 Relación Molar de MMAO	Relación	> 100	> 100	10

Tabla 2

Propiedades	Unidades	Método	IPC-1	IPC-2	IPC-3	CPC-1	CPC-2
Densidad	g/cm ³	ASTM D792 Método B	0,919	0,918	0,918	0,917	0,919
l ₂	g/10 min	ASTM D1238	0,96	0,74	0,68	0,99	0,94
l ₁₀	g/10 min	ASTM D1238	6,01	4,45	4,59	8,32	5,32
l ₁₀ /l ₂	Calculado		6,3	6,1	6,8	8,4	5,6
% en peso octeno	% en peso	13C RMN	9,7	9	No determinado	10,8	
% en peso de hexeno	% en peso	13C RMN			No determinado		6,2
Calor de Cristalización	J/g	DSC	145	140	139	139	142
Calor de Fusión	J/g	DSC	146	142	141	141	144
T _{c1}	°C	DSC	108,9	106,2	106,8	104,4	105,7
T _{m1}	°C	DSC	126,9	125,5	126,0	122,1	117,9

Propiedades	Unidades	Método	IPC-1	IPC-2	IPC-3	CPC-1	CPC-2
Mn	g/mol	GPC convencional	53,874	57071	47428	30566	48268
Mw	g/mol	GPC convencional	113674	119762	119674	104,070	113789
Mz	g/mol	GPC convencional	208923	217243	233940	245313	202071
M _w /M _n		Calculado	2,1	2,1	2,5	3,4	2,4
η* a 0,1 rad/s	Pa.s	DMS	9304	8454	10526	9879	6797
[η* a 0,1 (rad/s)]/ [η* a 100 (rad/s)]		DMS	3,7	3,1	4,7	6,7	2,8
Tangente delta a 0,1 rad/s		DMS	18,0	29,0	14,3	4,8	44,5
Eta 0	Pa.s	Arrastre, viscosidad de cizallamiento cero	7918	10571	11954	13149	7421
ZSVR		Calculado	1,22	1,34	1,52	2,79	1,14
Índice de Dist. de comonomero		Método CDC	0,551	0,658	0,559	0,670	0,709
Desv. Est.	°C	Método CDC	25,4	12,8	25,1	14,2	7,8
Media Anchura	°C	Método CDC	4,5	4,3	3,9	29,8	16,6
Desv. Est. de Media Anchura		Método CDC	0,177	0,335	0,155	2,09	2,12
CDC		Método CDC	312	196	360	32	33
Vinilo/1000C		RMN de 1H	0,02	0,02	No detectado	0,22	0,07
Vinileno/1000C cis/trans		RMN de 1H	0,05	0,05	No determinado	0,1	0,08
Trisustituido/1000C		RMN de 1H	No detectado	No detectado	No determinado	0,04	0,05
Vinilideno/1000C		RMN de 1H	No detectado	No detectado	No determinado	0,04	0,02
Insaturación Total/1000C		RMN de 1H	0,07	0,07	No determinado	0,39	0,22
Desgarro de Elmendorf de Espesor Intrínseco Normalizado	g/cm (g/mil)	ASTM D1922	203543 (517)	181890 (462)	179134 (455)	183858(467)	137008 (348)

Nota: Entre los valores de especies de insaturación determinados por RMN de 1H, las células marcadas como "no detectado" denotan que la insaturación no se detectó en un límite de detección de 0,001/1000 carbonos.

Películas Sopladas de una Capa

- 5 Se produjeron películas sopladas de una capa a partir de las Composiciones de Poliolefina Inventivas 1 a 3 y las Composiciones de Poliolefina Comparativas 1 y 2, en Películas de una Capa Inventivas 1 a 3 (IMF 1 a 3) y Películas de una Capa Comparativas 1 y 2 (CMF 1 y 2), respectivamente, a través de un extrusor de Egan Davis Standard, equipado con un barril semiranurado de ID 3,5 pulgadas; relación de 30/1 de L/D; un tornillo de barrera, y un anillo de aire Alpine. La línea de extrusión tiene un troquel de 8 pulgadas con enfriamiento interno de la burbuja. La línea de extrusión también tiene un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron: el espesor de la película se mantuvo en 1 mil (0,001 en o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR, por su sigla en inglés) 2,5; abertura del troquel de 90 mil; y altura de la línea de congelamiento (FLH, por su sigla en inglés) de 30 pulgadas. Las condiciones adicionales de fabricación de las películas se proporcionan en la Tabla 3. Las propiedades adicionales de las películas se presentan en la Tabla 5.
- 10

Tabla 3

Propiedad	Unidades	IMF-1	IMF-2	IMF-2	CMF-1	CMF-2
Tasa real	kg/h	263	261	264	261	258
Tasa Real (por pulg. de circunferencia del Troquel)	Kg/cm (kg/pulg). de circ. del troquel	4,11 (10,44)	4,08 (10,37)	4,13 (10,50)	4,08 (10,38)	4,04 (10,27)
Temperatura de Fusión	°C (°F)	210,7 (411,3)	214,5 (418,1)	221,3 (430,3)	204,3 (399,8)	211,4 (412,6)
Presión de Cabeza	MPa (psi)	29,3 (4260)	32,3 (4680)	28,8 (4180)	27,7 (4020)	32,5 (4720)
Velocidad del soplador del Anillo	%	54,9	57,7	52,9	56,0	57,9

Películas Sopladas de una Capa

5 Se produjeron películas sopladas de una capa a partir de las Composiciones de Poliolefina Inventivas 1 a 3, que además se mezclaron con polietileno de baja densidad (LDPE) y las Composiciones de Poliolefina Comparativas 1 y 2, que además se mezclaron con polietileno de baja densidad (LDPE), en Películas de una Capa Inventivas 1a a 3a (IMF 1a a 3a) y Películas de una Capa Comparativas 1a y 2a (CMF 1a y 2a), respectivamente, a través de un extrusor de Egan Davis Standard, equipado con un barril semiranurado de ID 3,5 pulgadas; relación de 30/1 de L/D; un tornillo de barrera, y un anillo de aire Alpine. La línea de extrusión tiene un troquel de 8 pulgadas con enfriamiento interno de la burbuja. La línea de extrusión también tiene un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron: el espesor de la película se mantuvo en 1 mil (0,001 en o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; abertura del troquel de 90 mil; y altura de la línea de congelamiento (FLH) de 30 pulgadas. Las condiciones adicionales de fabricación de las películas se proporcionan en la Tabla 4. El LDPE comprendía 20 por ciento de la composición total. El LDPE tenía un índice de fusión I₂, de 2 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm. Las propiedades adicionales de las películas se presentan en la Tabla 6.

Tabla 4

Propiedad	Unidades	IMF-1a	IMF-2a	IMF-3a	CMF-1a	CMF-2a
Tasa real	kg/h	261,25	261,625	258,25	259,75	259
Tasa Real (por pulg. de circunferencia del Troquel)	Kg/cm (kg/pulg) de circ. del troquel	4,09 (10,391)	4,09 (10,406)	4,04 (10,271)	4,07 (10,331)	4,05 (10,301)
Velocidad del soplador del Anillo de Aire	%	53,1	53,1	48,1	56,9	54,9
Presión de Cabeza	MPa (psi)	28,5 (4140)	30,9 (4480)	26,7 (3870)	25,4 (3690)	30,5 (4430)
Temperatura de Fusión	°C (°F)	208,2 (406,75)	207,5 (405,5)	216,7 (422)	202,3 (396,125)	208,9 (408)

Tabla 5

Propiedades	Unidades	Método	IMF-1	IMF-2	IMF-3	CMF-1	CMF-2
Tipo de Dardo		ASTM B1700	B	B	Entre A y B	A	A
Impacto de Caída de Dardo	gramo	ASTM D1709	436	484	Entre Dardo A y B	697	934
Punción	m*kgf/m ³ (ft*lb/in ³)	Método Interno	2,7*10 ⁶ (330)	3,8*10 ⁶ (456)	3,06*10 ⁶ (365)	2,4*10 ⁶ (287)	2,9*10 ⁶ (351)
Desgarro de Elmendorf de MD de Espesor Normalizado	g/cm (g/mil)	ASTM D1922	146850 (373)	120472 (306)	112204 (285)	107086 (272)	111023 (282)

MD = dirección de la máquina.

Tabla 6

Propiedad	Unidades	Método	IMF-1a	IMF-2a	IMF-3a	CMF-1a	CMF-2a
Tipo de Dardo		ASTM D1709	A	A	A	A	A
Impacto de Caída de Dardo	gramo	ASTM D1709	406	367	376	271	253
Punción	m*kgf/m ³ (ft*lb/in ³)	Método Interno	1,08*10 ⁶ (318)	3,2*10 ⁶ (383)	2,3*10 ⁶ (277)	2,4*10 ⁶ (289)	2,4*10 ⁶ (286)
Desgarro de Elmendorf de MD de Espesor Normalizado	g/cm (g/mil)	ASTM D1922	70866 (180)	60629 (154)	50393 (128)	49606 (126)	55511 (141)

MD = dirección de la máquina.

Películas de Múltiples Capas Coextruidas

5 Las películas sopladas de múltiples capas coextruidas se fabricaron en una máquina de extrusión de película soplada de 7 capas Hosokawa Alpine, con base en los componentes de formulación indicados en la Tabla 7. Esta máquina de extrusión consiste en siete extrusoras de suministro ranuradas de 50 mm, 30:1 de L/D, por el uso de tornillos de barrera y un troquel co-ex de 7,87 pulgadas. El troquel está equipado con enfriamiento interno de la burbuja.

10 Las condiciones de fabricación de la película fueron: el espesor de la película se mantuvo en 4,5 mil; relación de soplado (BUR) 1,71; abertura del troquel de 78,7 mil; y altura de la línea de congelamiento (FLH) de 35 pulgadas. Las condiciones adicionales de fabricación de la película se proporcionan en la Tabla 8. Las propiedades de la película de múltiples capas coextruidas se presentan en la Tabla 9. Las propiedades de bolsas fabricadas a partir de las películas de múltiples capas coextruidas se presentan en la Tabla 10.

Tabla 7

Composición de Capa	Espesor de la Capa (mil)
80% de LLDPE + 20% en peso de LDPE	1,2
80% de LLDPE + 20% en peso de HDPE	2,1
80% de LLDPE + 20% en peso de LDPE	1,2

15

LLDPE = Polietileno lineal de baja densidad = Resina Inventiva o Comparativa

LDPE = Polietileno de baja densidad que tiene un índice de fusión I₂ de 0,25 g/10 minutos, y una densidad de 0,920 g/cm³.

20 HDPE = Polietileno de alta densidad que tiene un índice de fusión I₂ de 0,8 g/10 minutos, y una densidad de 0,961 g/cm³.

Tabla 8

Propiedades	Unidades	Película Co-Ex Inventiva 1	Película Co-Ex Inventiva 2	Película Co-Ex Comparativa	Película Co-Ex Comparativa 2
Tasa real	kg/h	325	325	325	324
Tasa Real (por pulg. de circunferencia del Troquel)	Kg/cm (kg/pulg). de	5,17 (13,13)	5,18 (13,15)	5,17 (13,13)	5,16 (13,11)
Velocidad del soplador del Anillo de Aire	%	40	40	39	40
Temperatura de Fusión - Extrusora 1	°C (°F)	243,3 (470)	244,4 (472)	240 (464)	241,7 (467)
Temperatura de Fusión - Extrusora 2	°C (°F)	242,2 (468)	242,2 (468)	240,5 (465)	241,7 (467)
Temperatura de Fusión - Extrusora 3	°C (°F)	247,8 (478)	252,8 (487)	240 (464)	245 (473)
Temperatura de Fusión - Extrusora 4	°C (°F)	244,4 (472)	247,8 (478)	235,5 (456)	239,4 (463)
Temperatura de Fusión - Extrusora 5	°C (°F)	238,9 (462)	243,3 (470)	231,1 (448)	235,5 (456)
Temperatura de Fusión - Extrusora 6	°C (°F)	242,8 (469)	242,8 (469)	242,2 (468)	241,7 (467)
Temperatura de Fusión - Extrusora 7	°C (°F)	235,5 (456)	237,8 (460)	231,7 (449)	234,4 (454)
Presión de Fusión - Extrusora 1	MPa (psi)	29,9 (4.338)	34,9 (5.071)	26,3 (3.817)	30,9 (4.487)

Propiedades	Unidades	Película Co-Ex Inventiva 1	Película Co-Ex Inventiva 2	Película Co-Ex Comparativa	Película Co-Ex Comparativa 2
Presión de Fusión - Extrusora 2	MPa (psi)	33,9 (4.923)	39,11 (5.673)	28,5 (4.134)	36 (5.216)
Presión de Fusión - Extrusora 3	MPa (psi)	36,1 (5.239)	40,9 (5.928)	31 84.500)	37,9 (5.505)
Presión de Fusión - Extrusora 4	MPa (psi)	45,2 (6.555)	49,5 (7.188)	37,4 (5.426)	46,11 (6.689)
Presión de Fusión - Extrusora 5	MPa (psi)	35,7 (5.173)	40,6 (5.884)	30 84.351)	36,7 (5.324)
Presión de Fusión - Extrusora 6	MPa (psi)	35,6 (5.169)	41,6 (6.039)	32,2 (4.676)	38,8 (5.631)
Presión de Fusión - Extrusora 7	MPa (psi)	40,8 (5.918)	47,3 (6.856)	35,8 (5.192)	43,9 (6.369)

Las propiedades físicas de las películas de múltiples capas coextruidas fabricadas a partir de las muestras comparativas e inventivas se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9

Propiedad	Impacto de Caída de Dardo (Dardo B)	Punción	Desgarro de Elmendorf de MD de Espesor Normalizado	2% de MD de Módulo	Niebla Total
Unidades	g	m ³ kgf/m ³ (ft ³ lbf/in ³)	g/mil	MPa (psi)	%
Método	ASTM D1709	Interno	ASTM D1922	ASTM D882	ASTM D1003
Inventiva 1	808	9,3*10 ⁹ (111)	117322 (298)	290,2 (42.096)	20
Inventiva 2	892	1,1*10 ⁶ (133)	1145667 (291)	286 (41.478)	16
Comparativa 1	576	9,9*10 ⁹ (117)	109054 (277)	241,9 (35.080)	19
Comparativa 2	632	1,1 * 10 ⁹ (130)	86614 (220)	271,6 (39.388)	14

5 MD = dirección de la máquina.

Se fabricaron bolsas con capacidad de retención de 22,68 kg a partir de las películas de resina de varias capas coextruidas inventivas y comparativas. Las bolsas se llenaron, se sellaron y se sometieron al ensayo de caída de bolsa. Los resultados de la prueba de caída se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10

Muestra	Número de Bolsas Aprobadas	Número de Bolsas que Fallan
Bolsas de película Co-ex inventivas 1	5	0
Bolsas de película Co-ex inventivas 2	5	0
Bolsas de película Co-ex comparativas 1	4	1
Bolsas de película Co-ex comparativas 2	3	2

10

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo Incluyen los siguientes:

Densidad

15 Las muestras que se miden para la densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D4703. Las mediciones se llevan a cabo dentro de una hora del prensado de la muestra por el uso de la norma ASTM D792, Método B.

Índice de Fusión

El índice de fusión (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por cada 10 minutos. La tasa de masa fundida (I_{10}) se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238, Condición 190°C/10 kg, y se expresa en gramos eluidos por cada 10 minutos.

20 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por su sigla en inglés)

La DSC se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero sobre un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, el DSC de TA Instruments Q1000, equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS, por su sigla en inglés) y un muestreador automático se utiliza para llevar a cabo este análisis. Durante las pruebas, se utiliza un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona por

fusión en una delgada película a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se enfría al aire a temperatura ambiente (~25°C). Un espécimen de 3 a 10 mg, 6 mm de diámetro se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligero (aprox. 50 mg), y se cierra con el borde doblado. Se lleva a cabo entonces el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

- 5 El comportamiento térmico de la muestra se determina por medio del aumento gradual de la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo 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 isotérmica 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 isotérmica a -40°C durante 3 minutos. Luego la muestra se calienta a 150°C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza por medio del establecimiento criterios de valoración de línea de base desde el comienzo de la cristalización a -20°C. La curva de calentamiento se analiza por medio del establecimiento de criterios de valoración de línea de base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura de fusión pico (T_m), la temperatura de cristalización pico (T_c), el calor de fusión (H_f) (en J/g), y el calor de cristalización (J/g)

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

Barrido de Frecuencia por Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS, por su sigla en inglés)

- 20 Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de espesor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo 10 MPa de presión en aire. La muestra entonces se retiró de la prensa y se colocó en el mostrador para enfriarse.

- 25 Las mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante se llevaron a cabo en un reómetro de tensión controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas de paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente durante por lo menos 30 minutos antes de la reducción a cero de la abertura. La muestra se colocó sobre la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron a continuación a 2 mm, la muestra se recortó, y luego se inició la prueba. El método tiene otros cinco minutos adicionales de retardo incorporados dentro, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190°C durante un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s en cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la tensión fue constante a 10%. Se analizó la respuesta de estrés en condiciones de amplitud y fase, a partir de las cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el módulo complejo (G^*), la viscosidad compleja dinámica (η^*), y la $\tan(\delta)$ o tangente delta.

Cromatografía de Exclusión Molecular (GPC, por su sigla en inglés) Convencional

- 35 El sistema de GPC consiste en ya sea un instrumento Laboratorios Polymer Modelo PL-210 o uno Laboratorios Polymer Modelo PL-220 equipado con un detector de concentración de índice refractivo (RI, por su sigla en inglés). Los compartimentos de columna y carrusel se operan a 140°C. Se utilizan tres columnas de Laboratorios Polymer Mezcladas-B de 10 μ m con el disolvente 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 mililitros de solvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT, por su sigla en inglés). Las muestras se preparan por medio de agitación ligera durante cuatro horas a 160°C. El volumen de inyección utilizado es 200 de microlitros y la tasa de flujo es de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas de GPC se lleva a cabo con veintidós patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrechos adquiridos de Laboratorios Polymer.

Los pesos moleculares pico del estándar de poliestireno (M_{PS}) son convertidos a peso molecular de polietileno (M_{PE}) por el uso de la Ecuación 1. La ecuación se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$45 \quad M_{PE} = A \times (M_{PS})^B \quad \text{Ecuación 1}$$

Cuando A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

Un polinomio de tercer orden se determina para construir la calibración logarítmica de peso molecular como una función del volumen de elución.

- 50 Se llevaron a cabo cálculos de peso molecular equivalente de polietileno por el uso del software PolymerChar "GPC One". El peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio z (M_z) se calculó por medio de la introducción de los resultados de GPC en las ecuaciones 2 a 4:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum_i RI_i}{\sum_i \left(\frac{RI_i}{M_{PE,i}} \right)} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum_i (RI_i * M_{PE,i})}{\sum_i RI_i} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i (RI_i * M_{PE,i}^2)}{\sum_i (RI_i * M_{PE,i})} \quad \text{Ecuación 4}$$

5 En el que RI_i y $M_{PE,i}$ son la respuesta corregida de línea de base del detector de concentración y el peso molecular de polietileno calibrado convencional para el corte i -ésimo de la respuesta de concentración, el conjunto de datos de volumen emparejado de elución. La precisión del peso molecular promedio en peso ΔMw es $< 2,6\%$.

La MWD se expresa como la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn).

10 El conjunto de columnas de GPC se calibra por medio de la ejecución de 21 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (MW) de los patrones oscila entre 580 y 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene por lo menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren de Laboratorios Polymer. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se ejecutan primero y con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación.

Método de CEF

20 El análisis de la distribución de comonomeros se lleva a cabo con Fraccionamiento por Elución y Cristalización (CEF) (PolymerChar en España, (B Monrabal *et al.*, Macromol. Symp., 257, 71 a 79, 2007). Se utiliza ortodichlorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT) como disolvente. La preparación de la muestra se hace con un muestreador automático a 160°C durante 2 horas con agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique otra cosa). El volumen de inyección es de 300 μ l. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, el equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, la elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. La velocidad de flujo durante la cristalización se encuentra en 0,052 ml/min. La tasa de flujo durante la elución se encuentra en 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

30 La columna de CEF se embala por la Dow Chemical Company con perlas de vidrio en 125 μ m \pm 6% GMT (MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero de 1/8 de pulgada. Las Perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty con la solicitud de la Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se lleva a cabo por el uso de una mezcla de polietileno Lineal de Material de Referencia Estándar de NIST 1475a (1,0 mg/ml), y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra por medio del ajuste de la velocidad de calentamiento de elución de manera tal que el polietileno lineal de NIST 1475a tenga una temperatura pico a 101,0°C, y eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0°C. La resolución de la columna de CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal de NIST 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, \geq 97,0%, 1 mg/ml). Se consigue una separación de línea de base de hexacontano y polietileno de NIST 1475a. El área de hexacontano (35,0 a 67,0°C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es de 50 a 50, la cantidad de la fracción soluble por debajo de 35,0°C es de $< 1,8\%$ en peso. La resolución de la columna de CEF se define en la ecuación 1, donde la resolución de columna es 6,0.

Ecuación 1

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura Pico de Hexacontano}}{\text{Anchura de media altura de NIST 1475a} + \text{Anchura de media altura de Hexacontano}}$$

Determinación de media altura y una décima parte de la altura del perfil de elución de CEF

5 El instrumento de CEF se calibra de acuerdo con el Método de CEF que se describe en la presente memoria, y un gráfico de la señal relativa del detector IR se hace como una función de la temperatura. Una sola línea de base se resta de la señal de medición de IR con el fin de crear un gráfico de perfil de masa-elución relativa que empieza y termina en masa relativa cero en sus temperaturas de elución más bajas y más altas (en forma típica entre 25°C y 110°C). Por conveniencia, este gráfico (Figura 1) se representa como una cantidad normalizada con un área equivalente a 100. En el gráfico de perfil de masa-elución relativa, se asignan los picos que representan un área de por lo menos 25% de la señal total integrada entre 35 grados°C y 110 grados°C. Cualquier pico que no regresa a la línea de base por al menos 10% de la altura de masa-elución relativa (conectada por más de 10% altura en su punto más bajo), se definen como un único pico (no se utiliza deconvolución ni métodos numéricos similares para picos contorneados matemáticamente separados). Cada pico separado se mide entonces para el ancho en°C a 50% de la altura máxima del pico en el gráfico de perfil de masa-elución. Cada pico separado se mide entonces para la anchura en°C a 10% de la altura máxima en el gráfico de perfil de masa-elución.

Método de CDC

La constante de distribución de comonomero (CDC, por su sigla en inglés) se calcula a partir perfil de distribución de comonomero por CEF. CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero y multiplicando por 100, de acuerdo con lo mostrado en la Ecuación 1.

Ecuación 1

$$\text{CDC} = \frac{\text{Índice de Distribución de Comonomero}}{\text{Factor de Forma de Distribución de Comonomero}} = \frac{\text{Índice de Distribución Comonomero}}{\text{Media Anchura/Desv. Est.}} * 100$$

25 El índice de distribución de comonomero significa la fracción en peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero que oscila entre 0,5 del contenido de comonomero mediano (C_{mediano}) y 1,5 de C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C. El Factor de Forma de Distribución de Comonomero se define como una relación de la media anchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero desde la temperatura pico (T_p).

30 El CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonomero por CEF, y CDC se define como el Índice de Distribución de Comonomero dividido por el Factor de Forma de Distribución de Comonomero multiplicando por 100, de acuerdo con lo mostrado en la Ecuación 1, y en el que el índice de distribución de comonomero significa la fracción en peso total de cadenas de polímero con el contenido de comonomero que oscila entre 0,5 del contenido de comonomero mediano (C_{mediano}) y 1,5 de C_{mediano} de 35,0 a 119,0°C, y en el que el factor de forma de distribución de comonomero se define como una relación de la media anchura del perfil de distribución de comonomero dividido por la desviación estándar del perfil de distribución de comonomero desde la temperatura pico (T_p).

El CDC se calcula de acuerdo con los siguientes pasos:

(A) Obtener una fracción de peso en cada temperatura (T) ($w_T(T)$) de 35,0°C a 119,0°C con un aumento del paso de temperatura de 0,2°C desde CEF de acuerdo con la Ecuación 2.

$$\int_{35}^{119.0} w_T(T) dT = 1$$

Ecuación 2

40 (B) Calcular la temperatura mediana (T_{mediana}) en una fracción de peso acumulado de 0,500, de acuerdo con la Ecuación 3.

$$\int_{35}^{T_{\text{mediana}}} w_T(T) dT = 0.5$$

Ecuación 3

(C) Calcular el contenido de comonomero mediano correspondiente en % en moles (C_{mediano}) a la temperatura mediana (T_{mediana}) por el uso de la curva de calibración de contenido de comonomero de acuerdo con la Ecuación 4.

Ecuación 4

$$\ln(1-\text{contenidodecomonómero}) = \frac{207,27}{273,12 + T} + 0,5533$$

$$R^2 = 0,997$$

5 (D) Construir una curva de calibración del contenido de comonómero por el uso de una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonómero, es decir, once materiales de referencia con una distribución de comonómero estrecha (distribución de comonómero mono-modal en CEF de 35,0 a 119,0°C) con un peso promedio Mw de 35.000 a 115.000 (medido a través GPC convencional) a un contenido de comonómero que oscila entre 0,0% en moles a 7,0% en moles que se analizan con CEF en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales de CEF;

10 (E) Calcular la calibración del contenido de comonómero por el uso de la temperatura pico (T_p) de cada material de referencia y su contenido de comonómero. La calibración se calcula a partir de cada material de referencia de acuerdo con lo mostrado en la Ecuación 4 en la que: R^2 es la constante de correlación.

15 (F) Calcular el Índice de Distribución de Comonómero de la fracción de peso total con un contenido de comonómero que oscila entre $0,5 * C_{mediano}$ a $1,5 * C_{mediano}$, y si $T_{mediano}$ es mayor que 98,0°C, el Índice de Distribución de Comonómero se define como 0,95.

20 (G) Obtener la altura pico máxima del perfil de distribución de comonómero de CEF por medio de la búsqueda en cada punto de datos para el pico más alto de 35,0°C a 119,0°C (si los dos picos son idénticos, a continuación, se selecciona el pico de temperatura más baja); la media anchura se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura delantera y la temperatura trasera en la mitad de la altura pico máxima, la temperatura delantera en la mitad del pico máximo se busca hacia adelante desde 35,0°C, mientras que la temperatura trasera en la mitad del pico máximo se busca hacia atrás de 119,0°C, en el caso de una distribución bimodal bien definida en la que la diferencia en las temperaturas pico es igual a o mayor que las 1,1 veces de la suma de la media anchura de cada pico, la mitad de la anchura de la composición de polímero basada en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético de la mitad de la anchura de cada pico; y

25 (H) Calcular la desviación estándar de la temperatura (*Desv. Est.*) de acuerdo con la Ecuación 5

Ecuación 5

$$Stdev = \sqrt{\sum_{35.0}^{119.0} (T - T_p)^2 * w_T(T)}$$

Método de medición de la viscosidad de arrastre de cizallamiento cero

30 Las viscosidades de cizallamiento cero se obtienen a través de ensayos de arrastre que se llevaron a cabo en un reómetro de tensión controlada AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del) por el uso de placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno de reómetro se fija a la temperatura de ensayo durante por lo menos 30 minutos antes de la reducción a cero de los accesorios. A la temperatura de prueba se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se deja llegar al equilibrio durante 5 minutos. La placa superior se baja entonces hasta 50 µm por encima de la abertura de la prueba deseada (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y la placa superior se baja a la abertura deseada. Las mediciones se llevan a cabo bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de arrastre predeterminado se establece durante 2 horas.

35 Se aplica una tensión constante a bajo cizallamiento de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizallamiento en estado estable es lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las velocidades de cizallamiento de estado estable resultantes se encuentran en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹ para las muestras en este estudio. El estado estable se determina al tomar una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo de 10% del gráfico de log (J(t)) vs. log (t), donde J(t) es el cumplimiento de arrastre y t es el tiempo de arrastre. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que el estado de equilibrio se alcanzó, a continuación, el ensayo de arrastre se detiene. En todos los casos en este estudio, la pendiente se ajusta al criterio de 2 horas. La velocidad de cizallamiento en estado estable se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo de 10% del gráfico de ε vs. t, donde ε es la tensión. La viscosidad de cizallamiento cero se determina a partir de la relación de la tensión aplicada a la velocidad de cizallamiento de estado estable.

45 Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de arrastre, un pequeño ensayo de cizallamiento oscilatorio de amplitud se lleva a cabo antes y después del ensayo de arrastre en el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Los valores de viscosidad complejos de las dos pruebas se comparan. Si la diferencia de los valores de la viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el

ensayo de arrastre, y el resultado se descarta.

La **Relación de viscosidad de cizallamiento cero** (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal en el peso equivalente del peso molecular promedio (Mw-gpc) de acuerdo con las siguientes Ecuaciones 1 y 2 :

5 Ecuación 1

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

Ecuación 2

$$\eta_{0L} = 2.29 \times 10^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}$$

10 El valor ZSV se obtiene del ensayo de arrastre a 190°C a través del método descrito con anterioridad. El valor de Mw-gpc se determina por el método de GPC convencional (la Ecuación 3 en la descripción del método de GPC convencional). La correlación entre ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció sobre la base de una serie de materiales de referencia de polietileno lineales. Una descripción de la relación de ZSV-Mw se puede encontrar en el procedimiento ANTEC: Karjala, Teresa P., Sammler, Robert L., Mangnus, Marc A., Hazlitt, Lonnie G., Johnson, Mark S., Hagen, Charles M. Jr., Huang, Joe W. L., Reichel, Kenneth N., "Detection of low levels of log-chain branching in polyolefins", Conferencia Técnica Anual – Sociedad de Ingenieros Plásticos (2008), 66ª, 887 a 891.

Método de RMN de ¹H

20 Se añade 3,26 g de la solución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con 0,001 M de Cr³⁺. La solución en el tubo se purga con N₂ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente hasta el día siguiente para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110°C con agitación. Las muestras están libres de los aditivos que pueden contribuir a insaturación, por ej., agentes de deslizamiento tales como erucamida.

La RMN de ¹H se ejecuta con una criosonda 10 mm a 120°C en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz.

25 Se llevan a cabo dos experimentos para obtener la insaturación: el control y los experimentos de doble presaturación.

Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base se corrige de 7 a -2 ppm. La señal de ¹H residual de TCE se establece en 100, la integral I_{total} de -0.5 a 3 ppm se utiliza como la señal de polímero entero en el experimento de control. El número del grupo de CH₂, NCH₂ en el polímero se calcula de la siguiente manera:

30 $NCH_2 = I_{total}/2$ Ecuación 1

Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con LB = 1 Hz, la línea de base se corrige de 6,6 a 4,5 ppm. La señal de ¹H residual de TCE se establece en 100, las integrales correspondientes para insaturaciones (I_{vinileno}, I_{trisustituido} I_{vinilo} e I_{vinilideno}) se integraron con base en la región que se muestra en la Figura 6. El número de unidad de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calculan:

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

$N_{trisustituido} = I_{trisustituido}$ Ecuación 3

$N_{vinilo} = I_{vinilo}/2$ Ecuación 4

$N_{vinilideno} = I_{vinilideno}/2$ Ecuación 5

40 La unidad de insaturación/1000 carbonos se calcula de acuerdo con lo presentado a continuación:

$N_{vinileno} / 1000C = (N_{vinileno} / NCH_2) * 1000$ Ecuación 6

$N_{trisustituido} / 1000C = N_{trisustituido} / NCH_2 * 1000$ Ecuación 7

$N_{vinilo} / 1000C = N_{vinilo} / NCH_2 * 1000$ Ecuación 8

$N_{vinilideno} / 1000C = N_{vinilideno} / NCH_2 * 1000$ Ecuación 9

La referencia de desplazamiento químico se establece en 6,0 ppm para la señal ^1H de protón residual de TCT-d2. El control se ejecuta con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, DI 14s. El experimento de doble presaturación se ejecuta con una secuencia modificada de pulso, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL957 dB, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64s, D1 1 s, D13 13s. Las secuencias de pulsos modificados para insaturación con el espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz se muestran en la Figura 7.

Método de RMN de ^{13}C

Las muestras se prepararon por medio de la adición de aproximadamente 2,74 g de tetracloroetano- d_2 que contiene 0,025 M de $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ a una muestra de 0,2 g en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. El oxígeno se eliminó por medio de la purga manual de los tubos con nitrógeno por el uso de una pipeta Pasteur durante 1 minuto. Las muestras se disolvieron y se homogeneizaron por medio del calentamiento del tubo y su contenido a -150°C por el uso de un bloque de calentamiento con el mínimo uso de una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para asegurar la homogeneidad. Las muestras se mezclaron a fondo inmediatamente antes del análisis, y no se dejaron enfriar antes de la inserción en la sonda de RMN calentada. Esto es necesario para asegurar que la muestra sea homogénea y representativa del conjunto. Los datos se recogieron por el uso de un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una sonda criogénica Bruker. Los datos se adquirieron por el uso de 160 exploraciones, un retardo de repetición de impulsos de 6 segundos con una temperatura de la muestra de 120°C . Todas las mediciones se llevaron a cabo sobre muestras que no giraban en modo bloqueado. A las muestras se les permitió que se equilibraran térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de los datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C se referenciaron en forma interna para la tríada EEE a 30 ppm.

Medición de la resistencia a la fusión

La resistencia a la fusión se midió a 190°C en el Probador de Resistencia a la Fusión Rheotens Modelo 71,97. La fusión se produjo por medio de un reómetro capilar Goettfert Rheotester 2000 con un troquel de 30/2 plano, a una velocidad de cizallamiento de $38,2\text{ s}^{-1}$. El barril del reómetro (diámetro: 12 mm) fue presentado en menos de un minuto. Se dejó un retraso de 10 minutos para una fusión adecuada. La velocidad de recogida de las ruedas Rheotens se varió, con una aceleración constante de $2,4\text{ min/seg}^2$. La tensión en la hebra extraída se monitorizó con el tiempo, hasta que el filamento se rompió. Se informaron la fuerza en estado estable y la velocidad en la rotura.

Desgarro de Elmendorf Intrínseco

El ensayo de Desgarro de Elmendorf determina la fuerza media para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico o láminas no rígidas después de que el desgarro se ha iniciado, por el uso de un probador de desgarro de tipo Elmendorf.

El desgarro intrínseco de la muestra se mide de acuerdo con la norma ASTM D1922 en placas moldeadas por compresión. Las placas se moldean de acuerdo con la norma ASTM D4703 Procedimiento C Anexo 1 (enfriamiento controlado a $15^\circ\text{C}/\text{min}$). El espesor final de las muestras de desgarro intrínseco está dirigido a estar en el intervalo de 10 a 12 mil. Los detalles de la norma ASTM D1922 se presentan en la siguiente sección. Antes de las pruebas, el espesor de la muestra se mide en el centro de la placa. Un total de 15 especímenes por muestra de resina son probados y se informan la resistencia al desgarro promedio y el espesor promedio. La resistencia al desgarro promedio se normaliza con el espesor promedio.

Pruebas de películas sopladas de Una capa y de múltiples capas coextruidas

Se midieron las siguientes propiedades de la película soplada de una capa y de múltiples capas.

Niebla Total de acuerdo con la norma ASTM D1003

Las muestras medidas para niebla interna y niebla global (total) se muestrean y se preparan de acuerdo con la norma ASTM D1003. La niebla interna se obtuvo a través de coincidencia de índice de refracción por el uso de aceite mineral en ambos lados de las películas. Se utiliza un Hazeguard Plus (BYK-Gardner EE.UU.; Columbia, MD) para la prueba. La niebla superficial se determina como la diferencia entre la niebla total y la niebla interna. La niebla total se informa como el promedio de cinco mediciones.

Desgarro de Elmendorf de Tipo B en MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal) de acuerdo con la norma ASTM D1922

El ensayo de Desgarro de Elmendorf determina la fuerza promedio para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico o láminas no rígidas después de que el desgarro se ha iniciado, por el uso de un probador de desgarro de tipo Elmendorf.

Después de la producción de película de la muestra a ensayar, la película se acondiciona durante por lo menos 40 horas a 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% de RH (± 5) de acuerdo con las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar son 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) y 50% de RH (± 5) de acuerdo con las normas ASTM.

La fuerza en gramos requerida para propagar el desgarro a través de una película o espécimen de láminas se mide

por el uso de un dispositivo de péndulo calibrado con precisión. En la prueba, que actúa por gravedad, el péndulo balancea a través de un arco, y desgarrar la muestra a partir de una hendidura cortada previamente. La muestra se lleva a cabo en un lado por el péndulo y en el otro lado por un miembro estacionario. La pérdida de energía por el péndulo está indicada por un puntero o por una balanza electrónica. La indicación de escala es una función de la fuerza necesaria para desgarrar el espécimen.

La geometría de muestra del espécimen utilizado en el ensayo de desgarro de Elmendorf es la 'geometría de radio constante' de acuerdo con lo especificado en la norma ASTM D1922. La prueba se lleva a cabo en forma típica en muestras que han sido cortadas tanto de la película en las direcciones MD y CD. Antes de las pruebas, se mide el espesor del espécimen de película en el centro de la muestra. Un total de 15 especímenes por dirección de película se prueban y se informan la resistencia promedio al desgarro y el espesor promedio. La resistencia promedio al desgarro se normaliza para el espesor promedio.

Módulo Secante al 2% en MD y CD de acuerdo con la norma ASTM D882

El módulo secante en MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal) de la película se determinó de acuerdo con la norma ASTM D882. El valor del módulo secante informado es el promedio de cinco mediciones.

Método interno de punción

El ensayo de perforación determina la resistencia de una película a la penetración de una sonda a una velocidad estándar baja, una única velocidad de ensayo.

El método interno de ensayo de perforación está basado en la norma ASTM D5748.

Después de la producción de la película, se acondiciona durante por lo menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) y 50% de RH (+/- 5) de acuerdo con las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar son 23°C (+/- 2°C) y 50% de RH (+/- 5) de acuerdo con las normas ASTM.

La punción se mide en una máquina de ensayo de tracción. Los especímenes cuadrados se cortan de una lámina a un tamaño de 6 pulgadas por 6 pulgadas. El espécimen se sujeta en un soporte de especímenes circular de 4 pulgadas de diámetro y una sonda de punción se empuja en el centro de la película sujeta a una velocidad de cruceta de 10 pulgadas/minuto.

El método interno de ensayo sigue la norma ASTM D5748 con una modificación. Se desvía del método de la norma ASTM D5748 en que la sonda utilizada es una bola de acero pulida de 0,5 pulgadas de diámetro en una varilla de soporte de 0,25 pulgadas (en lugar del diámetro de 0,75 pulgadas, una sonda en forma de pera especificada en la norma D5748). Existe una longitud máxima de viaje de 7,7 pulgadas para evitar daños en el soporte de ensayo. No hay longitud de referencia; antes de la prueba, la sonda se ubica lo más cerca posible pero sin tocar el espécimen.

Una medición del espesor único se lleva a cabo en el centro del espécimen. Para cada muestra, se determina la fuerza máxima, la fuerza en la rotura, la distancia de penetración y la energía para romper. Un total de cinco muestras se prueban para determinar un valor de punción promedio. La sonda de punción se limpia por el uso de un "Kim-Wipe" después de cada espécimen.

Caída de dardo de acuerdo con la norma ASTM D1709

La prueba de caída de dardo de película determina la energía que provoca que la película plástica falle bajo condiciones especificadas de impacto de un dardo en caída libre. El resultado de la prueba es la energía, expresada en términos del peso del misil que cae desde una altura especificada, lo que resultaría en un fallo de 50% de las muestras ensayadas.

Después de que se produce la película, se acondiciona durante por lo menos 40 horas a 23°C (+/- 2°C) y 50% de RH (+/- 5) de acuerdo con las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar son 23°C (+/- 2°C) y 50% de RH (+/- 5) de acuerdo con las normas ASTM.

El resultado del ensayo se informa tanto por medio del Método A, que utiliza una cabeza de dardo de 1.5" de diámetro y 26" de altura de caída, o por medio del Método B, que utiliza una cabeza de dardo de 2" de diámetro y 60" de altura de caída. El espesor de la muestra se mide en el centro de la muestra y la muestra y a continuación, se sujeta por medio de un soporte de espécimen anular con un diámetro interior de 5 pulgadas. El dardo se carga sobre el centro de la muestra y se libera ya sea por medio de un mecanismo neumático o electromagnético.

La prueba se llevó a cabo de acuerdo con el método de 'escalera'. Si la muestra falla, una nueva muestra se prueba con el peso del dardo reducido en una cantidad conocida y fija. Si la muestra no falla, una nueva muestra se prueba con el peso del dardo incrementado en una cantidad conocida. Después de que 20 especímenes han sido probados se determina el número de fallos. Si este número es 10, entonces la prueba se ha completado. Si el número es menor que 10, entonces la prueba continúa hasta que 10 fallos se hayan registrado. Si el número es mayor que 10, la prueba se continúa hasta que el total de los no fallos sea 10. La resistencia de caída de dardo se determina a partir de estos datos de acuerdo con la norma ASTM D1709 y se expresa en gramos, ya sea como el impacto por

caída de dardo de Tipo A o de Tipo B . En algunos casos, la resistencia al impacto de caída de dardo de muestra puede estar entre A y B. En estos casos, no es posible obtener un valor de dardo cuantitativo.

Prueba de caída de la bolsa

5 Cinco bolsas llenas de 22,68 kg, hechas de la película coextruida de 4,5 mil de espesor, se dejan caer desde una altura de 8 pies (2,4 metros). Las bolsas se dejan caer tres veces cada una por el uso del siguiente protocolo.

- 1) Caída en el lado de la bolsa
- 2) Caída en el fondo de la bolsa
- 3) Caída en la cara de la bolsa

10 Después de cada caída, las bolsas son inspeccionadas para detectar cualquier signo de fallo. Los resultados del ensayo se presentan como 1) el número total de bolsas que aprobaron, y 2) el número total de bolsas que fallaron la prueba de caída.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliolefina adecuada para aplicaciones de envasado que comprende:

una composición de interpolímero de etileno/ α -olefina que comprende (a) de 50 a 75 por ciento en peso de una primera fracción de copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una densidad en el intervalo de 0,894 a 0,908 g/cm³ medido de acuerdo con la norma ASTM D792, Método B, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,2 a 1 g/10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D1238, una condición de 190°C/2,16 kg, y (b) de 25 a 50 por ciento en peso de una segunda fracción de copolímero de etileno/ α -olefina,

en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,924 g/cm³ medido de acuerdo con la norma ASTM D792, Método B, un índice de fusión (I_2) en el intervalo de 0,5 a 2 g/10 minutos, medido de acuerdo con la norma ASTM D1238, una condición de 190°C/2,16 kg, una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1,15 a 2,5, una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 4,0, y una tangente delta a 0,1 radianes/segundo y 190°C en el intervalo de 6 a 43, en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina tiene por lo menos 2 picos en el perfil de elución a través de un procedimiento de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF), en el que cada pico comprende por lo menos 25 por ciento en peso del área total del perfil de elución, en el que la separación de las 2 posiciones pico se encuentra en el intervalo de 20 a 40°C, en el que un pico más alto de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución mayor que 90°C, y en el que un pico más bajo de temperatura de elución se encuentra a una temperatura de elución en el intervalo de 50 a 80°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 4°C, y en el que la anchura del pico más alto de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 9°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 50 por ciento de la altura del pico es menor que 8°C, y en el que la anchura del pico más bajo de temperatura de elución a 10 por ciento de la altura del pico es menor que 25°C.

2. La composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que dicha composición de interpolímero de etileno/ α -olefina se caracteriza por uno o más de los siguientes:

- tiene una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por cada mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de interpolímero de etileno/ α -olefina; y/o
- tiene una tangente delta a 0,1 radianes/segundo, determinada a 190°C, en el intervalo de 6 a 43; y/o
- tiene un CDC en el intervalo de 50 a 500.

3. La composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 1 que además comprende uno o más de otros polímeros, que comprenden polímeros de etileno, o uno o más polímeros a base de propileno, o combinaciones de los mismos.

4. Una película que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 1.

5. Una lámina que comprende la composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 1.

6. La composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que dicha composición de poliolefina se caracteriza por al menos dos de los siguientes:

- tiene un impacto por Dardo A de por lo menos 1000 g, medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil;
- tiene un impacto por Dardo B de por lo menos 400 g, medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil; y/o
- tiene un desgarrador de Elmendorf de dirección de máquina normalizada de por lo menos 98425 g/cm (250 g/mil), medido de acuerdo con la norma ASTM D1922, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 1 mil.

7. La composición de poliolefina de acuerdo con la Reivindicación 6, en el que dicha composición de poliolefina además comprende de 5 a 20 por ciento en peso de polietileno de baja densidad (LDPE), y en el que el Impacto por Dardo A es mayor que 275 g, con preferencia mayor que 300 g medido de acuerdo con la norma ASTM D1709, cuando dicha composición de poliolefina está formada en una película soplada de una capa que tiene un espesor de 25,4 μ m (1 mil).

8. Un dispositivo de envasado que comprende la película de acuerdo con la Reivindicación 4 o la lámina de acuerdo con la Reivindicación 5.

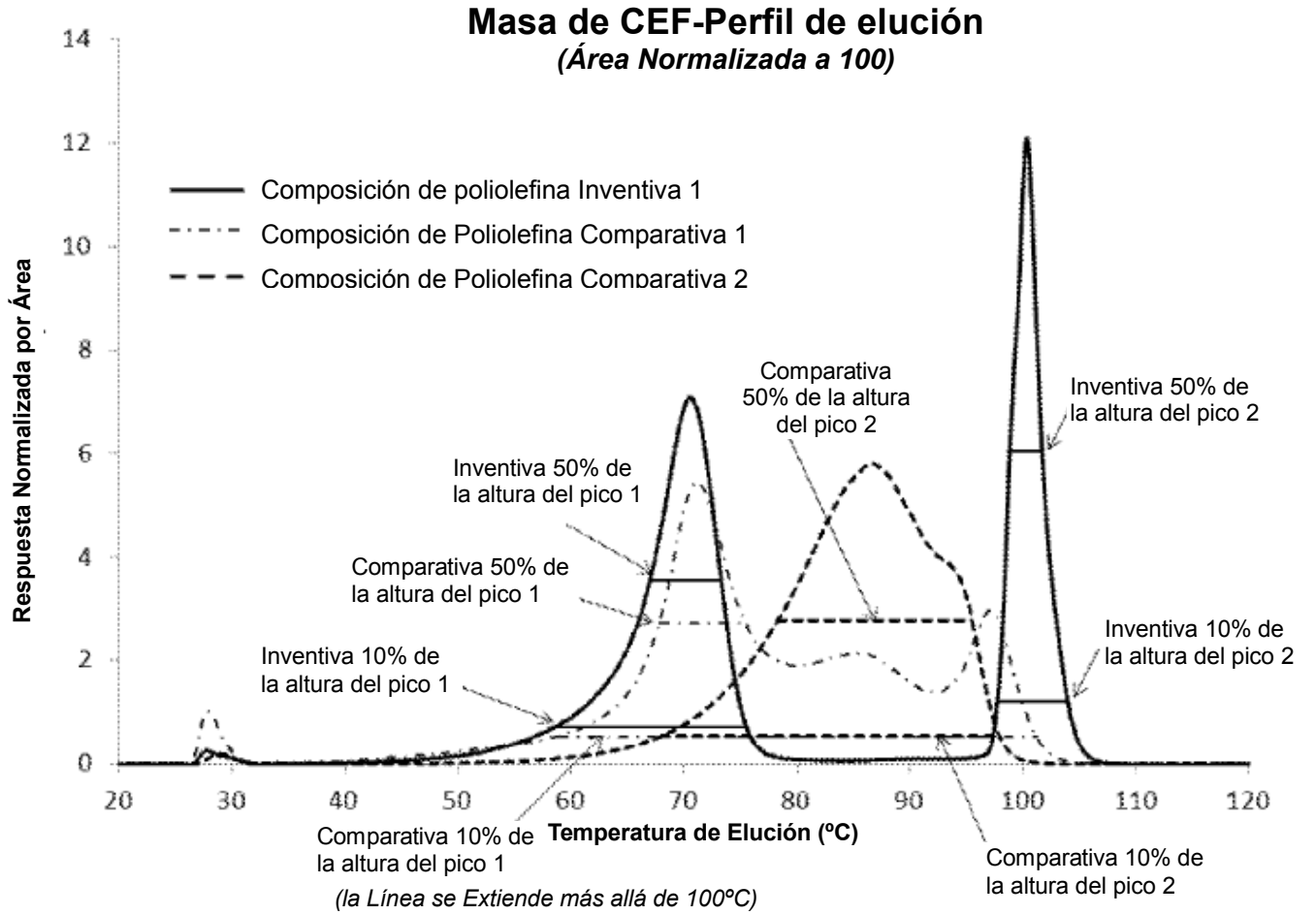


Figura 1