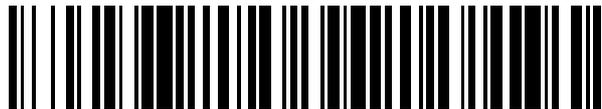


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 502**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2013 PCT/US2013/062821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2013 E 13779453 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2906629**

54 Título: **Composición de mezcla de poliolefina**

30 Prioridad:

**12.10.2012 US 201261713153 P**

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

**27.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, JIAN;  
KAPUR, MRIDULA y  
COOPER, JAMES L.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 656 502 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

Composición de mezcla de poliolefina

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión, y estructura multicapa y artículos fabricados a partir de la misma.

**Antecedentes de la invención**

10 Generalmente es conocido el uso de composiciones de polietileno, tales como polietilenos lineales de baja densidad y/o polietilenos de alta densidad, en la fabricación de películas y/o capas de revestimiento. Se puede emplear cualquier método convencional, tal como un procedimiento en fase gaseosa, un procedimiento en suspensión o un procedimiento en disolución, para producir tales composiciones de polietileno. Además, se puede emplear cualquier método convencional, tal como el procedimiento de extrusión de película moldeada, el procedimiento de revestimiento por extrusión, y/o el procedimiento de laminación por extrusión para producir tales películas y/o capas de revestimiento.

15 A pesar de los esfuerzos de investigación para mejorar las propiedades de los artículos revestidos por extrusión o laminados por extrusión, todavía hay una necesidad de mejorar la unión entre capas mientras se mantienen aceptables las propiedades del comportamiento de estrechamiento y estiramiento.

**Compendio de la invención**

20 La presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión, y estructura multicapa y artículos fabricados a partir de la misma.

25 En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión que comprende (a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: menos de o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo desde 2,0 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y (b) menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un artículo que comprende: un sustrato y una capa de revestimiento asociada con al menos una superficie de dicho sustrato que comprende una composición de mezcla de poliolefina que comprende: (a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: menos de o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo desde 2,0 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y (b) menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además una estructura multicapa que comprende: un sustrato y una capa de revestimiento asociada con al menos una superficie de dicho sustrato que comprende una composición de mezcla de poliolefina que comprende: (a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: menos de o igual al 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; y menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo desde 2,0 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y (b) menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de

0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15.

### Breve descripción de los dibujos

5 Con el propósito de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que esta invención no está limitada a las disposiciones e instrumentos precisos mostrados.

Fig. 1 describe los resultados del RMN de <sup>13</sup>C para un polietileno de baja densidad presente en una composición de mezcla de poliolefina inventiva.

Fig. 2 es un gráfico que ilustra la relación entre la resistencia a la pegajosidad en caliente y la temperatura de ensayo de la película inventiva 1 de tres capas y la película comparativa A de tres capas.

10 Fig. 3 es un gráfico que ilustra la relación entre la resistencia al sellado térmico y la temperatura de ensayo de la película inventiva 1 de tres capas y la película comparativa A de tres capas.

### Descripción detallada de la invención

15 La presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión, y estructura multicapa y artículos fabricados a partir de la misma.

20 En una realización, la presente invención proporciona una composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión que comprende (a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende: menos de o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno; menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo desde 2,0 a 3, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y (b) menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos, y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15.

Componente de la composición de polietileno lineal de baja densidad

30 La composición de polietileno lineal de baja densidad está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga y, preferiblemente, la composición de polietileno lineal de baja densidad está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad preferiblemente sustituida con menos de aproximadamente 0,1 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono total, y más preferiblemente, menos de aproximadamente 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono total.

El término (co)polimerización, tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la polimerización de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p.ej. uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Por lo tanto, el término (co)polimerización se refiere tanto a la polimerización de etileno como a la copolimerización de etileno y uno o más comonómeros, p.ej. uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.

40 La composición de mezcla de polietileno adecuada para película soplada según la presente invención comprende 90 por ciento en peso o más en peso del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); por ejemplo, desde el 96 al 99,5 por ciento en peso; o de forma alternativa, desde el 97 al 99,5 por ciento en peso; o de forma alternativa, desde el 96,5 al 99 por ciento en peso. El LLDPE comprende (a) menos de o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 65 por ciento, al menos 70 por ciento, o al menos 80 por ciento, o al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos de 35 por ciento, por ejemplo, menos de 25 por ciento, o menos de 20 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.

45 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene una densidad en el intervalo desde 0,890 a 0,940. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos desde 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>; por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,890, 0,903 o 0,905 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,910, 0,920, 0,925, 0,935, 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2.

- 5 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) (medido según el método de cromatografía de permeación en gel convencional (GPC)) en el intervalo de 2,5 a 4,5. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos desde 2,5 a 4,5; por ejemplo, la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede ser desde un límite inferior de 2,5, 2,7 o 2,9 hasta un límite superior de 3,2, 3,6, 3,8, 3,9, 4,2, 4,4 o 4,5.
- 10 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo desde 4 a 30 g/10 minutos. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos desde 4 a 30 g/10 minutos; por ejemplo, el índice de fusión ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 4, 8, 10, 15 o 18 g/10 minutos hasta un límite superior de 25, 27 o 30 g/10 minutos.
- 15 La composición de polietileno lineal de baja densidad según la presente invención tiene un peso molecular ( $M_w$ ) en el intervalo de 25.000 a 125.000 daltons. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos desde 25.000 a 125.000 daltons; por ejemplo, el peso molecular ( $M_w$ ) puede ser desde un límite inferior de 25.000, 35.000 o 40.000 daltons hasta un límite superior de 75.000, 100.000 o 125.000 daltons.
- 20 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) (medido según el método de GPC convencional) en el intervalo desde 2,0 a 3. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos desde 2,0 a 3.
- 25 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos de menos de 0,1; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede tener una insaturación de vinilo de menos de 0,08 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la composición de polietileno lineal de baja densidad.
- 30 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos de menos de 35 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 25 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 14 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.
- 35 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de  $\alpha$ -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o de forma alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.
- 40 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 65 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y subintervalos de al menos 75 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender menos de 100 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.
- 45 La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 100 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos de menos de o igual a 100 ppm; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 10 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 8 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 6 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 4 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un

millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 2 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 1,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,75 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,5 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición de polietileno lineal de baja densidad, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además menos de o igual a 0,25 partes en peso de residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio por un millón de partes de composición lineal de polietileno de baja densidad. Los residuos de hafnio que quedan del catalizador de metaloceno a base de hafnio en la composición de polietileno lineal de baja densidad se pueden medir por fluorescencia de rayos-X (XRF), que se calibra frente a patrones de referencia. Los gránulos de resina polimérica se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,95cm (3/8 de una pulgada) para la medida de rayos-X en un método preferido. A concentraciones muy bajas de metal, tales como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método adecuado para determinar residuos metálicos presentes en la composición lineal de polietileno de baja densidad. En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad no tiene sustancialmente contenido de cromo, zirconio o titanio, es decir, está presente nada o solo lo que se considera por los expertos en la técnica, muy pequeñas cantidades de estos metales, tal como, por ejemplo, menos de 0.001 ppm.

La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender además aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes neutralizantes a base de hidrotalcita, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, rellenos, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesado, estabilizadores UV, agentes de nucleación y combinaciones de los mismos. La composición de polietileno de la invención puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 10 por ciento en peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos. Están incluidos en la presente memoria y se describen en la presente memoria todos los valores individuales y los subintervalos desde 0 a 10 por ciento en peso; por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos; o de forma alternativa, la composición de polietileno lineal de baja densidad puede comprender desde 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, basado en el peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad que incluye tales aditivos.

Se puede emplear cualquier reacción de (co)polimerización de etileno convencional para producir tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de polimerización en fase gaseosa, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, procedimiento de polimerización en fase de disolución y combinaciones de los mismos utilizando uno o más reactores convencionales, p. ej. reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de bucle, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, la composición de polietileno lineal de baja densidad se puede producir mediante un procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un único reactor en fase gaseosa; sin embargo, la producción de tales composiciones de polietileno lineal de baja densidad no está tan limitada a un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, y se puede emplear cualquiera de los procesos de polimerización anteriores. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el reactor de polimerización es un reactor, p. ej. un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. En otra realización, el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización continuo que comprende una o más corrientes de alimentación. En el reactor de polimerización, la una o más corrientes de alimentación se combinan juntas, y el gas que

comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej. una o más  $\alpha$ -olefinas, se hacen circular o se ciclan continuamente a través del reactor de polimerización por cualquier medio adecuado. El gas que comprende etileno y opcionalmente uno o más comonómeros, p. ej. una o más  $\alpha$ -olefinas, se puede alimentar a través de una placa de distribución para fluidizar el lecho en un procedimiento de fluidización continua.

5 En producción, un sistema catalítico de metaloceno a base de hafnio que incluye un cocatalizador, como se ha descrito antes con más detalle, etileno, opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina, hidrógeno, opcionalmente uno o más gases y/o líquidos inertes, p. ej.  $N_2$ , isopentano y hexano, y opcionalmente uno o más aditivos de continuidad, p. ej. la estearil amina etoxilada o el diestearato de aluminio o combinaciones de los mismos, se alimentan de forma continua al reactor, p. ej. un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado. El reactor puede estar en comunicación de fluido con uno o más tanques de descarga, tanques de compensación, tanques de purga y/o compresores de reciclado. La temperatura en el reactor está típicamente en el intervalo de 70 a 115°C, preferiblemente de 75 a 110°C, más preferiblemente de 75 a 100°C, y la presión está en el intervalo de 1,5 MPa a 3,0 MPa (15 a 30 atm), preferiblemente de 1,7 MPa a 2,6 MPa (17 a 26 atm). Una placa de distribución en la parte inferior del lecho polimérico proporciona un flujo uniforme de las corrientes de monómero, comonómero y gases inertes que ascienden. También se puede disponer un agitador mecánico para proporcionar contacto entre las partículas sólidas y la corriente de gas de comonómero. El lecho fluidizado, un reactor cilíndrico vertical, puede tener una forma de bulbo en la parte superior para facilitar la reducción de la velocidad del gas; permitiendo así que el polímero granular se separe de los gases ascendentes. Los gases sin reaccionar se enfrían seguidamente para retirar el calor de polimerización, se vuelven a comprimir y luego se reciclan a la parte inferior del reactor. Una vez que se retiran los hidrocarburos residuales, y se transporta la resina bajo  $N_2$  a un recipiente de purga, se puede introducir humedad para reducir la presencia de alguna reacción catalizada residual con  $O_2$  antes de que la composición de polietileno lineal de baja densidad se exponga al oxígeno. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede transferir después a una extrusora para su peletización. Generalmente, se conocen estas técnicas de peletización. La composición de polietileno lineal de baja densidad se puede tamizar seguidamente en estado fundido. Después del proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida se pasa a través de uno o más tamices activos, situados en series de más de uno, teniendo cada uno de los tamices activos un tamaño de retención micrométrico desde  $2\mu m$  a  $400\mu m$  ( $2$  a  $4 \times 10^{-5} m$ ), y preferiblemente de  $2\mu m$  a  $300\mu m$  ( $2$  a  $3 \times 10^{-5} m$ ), y más preferiblemente de  $2\mu m$  a  $70\mu m$  ( $2$  a  $7 \times 10^{-6} m$ ), con un flujo de masa de  $1,0$  a  $20 \text{ kg/s/m}^2$  ( $5$  a  $100 \text{ lb/hr/in}^2$ ). Tal tamizado en estado fundido se describe además en la patente de EE.UU. N° 6,485,662.

En una realización de un reactor de lecho fluidizado, se pasa una corriente de monómero a una sección de polimerización. El reactor de lecho fluidizado puede incluir una zona de reacción en comunicación de fluido con una zona de reducción de velocidad. La zona de reacción comprende un lecho de partículas de polímero crecientes, partículas de polímero formado y partículas de composición de catalizador fluidizadas por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificadores en forma de alimentación de aporte y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Preferiblemente, la alimentación de aporte incluye monómero polimerizable, lo más preferiblemente etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina, y puede incluir también agentes de condensación como se conoce en la técnica y se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 4,543,399, N° 5,405,922 y N° 5,462,999.

El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas en movimiento individual, preferiblemente partículas de polietileno, que se produce por la percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho dividido por el área de la sección transversal. Por lo tanto, esta depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en la zona de reacción, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Preferiblemente, la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad mínima de flujo. Generalmente, la velocidad superficial del gas no supera  $1,5 \text{ m/s}$  y, normalmente, es suficiente no más de  $0,23 \text{ m/s}$  ( $0,76 \text{ pies/s}$ ).

En general, la relación de altura a diámetro de la zona de reacción puede variar en el intervalo de 2:1 a 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a mayores o menores relaciones y depende de la capacidad de producción deseada. El área de sección transversal de la zona de reducción de velocidad está típicamente dentro del intervalo de 2 a 3 multiplicada por el área de sección transversal de la zona de reacción.

La zona de reducción de velocidad tiene un diámetro interior más grande que la zona de reacción, y puede tener una forma estrechada cónicamente. Como sugiere el nombre, la zona de reducción de velocidad ralentiza la velocidad del gas debido al área de la sección transversal aumentada. Esta reducción en velocidad del gas deja caer las partículas arrastradas en el lecho, reduciendo la cantidad de partículas arrastradas que fluyen desde el reactor. El gas que sale de la cabeza del reactor es la corriente de gas de reciclado.

La corriente de reciclado es comprimida en un compresor y después se hace pasar a través de una zona de intercambio de calor donde el calor es retirado antes de que la corriente sea devuelta al lecho. La zona de intercambio de calor es típicamente un intercambiador de calor, que puede ser de tipo horizontal o vertical. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor para disminuir la temperatura de la corriente de gas de reciclado en etapas. También es posible situar el compresor corriente abajo del intercambiador de calor o en

un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor. Después del enfriamiento, la corriente de reciclado es devuelta al reactor a través de una línea de entrada de reciclado. La corriente de reciclado enfriada absorbe el calor de reacción generado por la reacción de polimerización.

5 Preferiblemente, la corriente de reciclado es devuelta al reactor y al lecho fluidizado mediante una placa de distribución de gas. Está instalado preferiblemente un deflector de gas en la entrada al reactor para impedir que las partículas de polímero contenidas se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y para impedir la acumulación de líquido en la parte inferior del reactor, así como para facilitar transiciones fáciles entre procedimientos que contengan líquido en la corriente de gas de reciclado y los que no y viceversa. Tales deflectores se describen en la patente de EE.UU. N° 4,933,149 y la patente de EE.UU. N° 6,627,713.

10 El sistema catalítico a base de hafnio utilizado en el lecho fluidizado es almacenado preferiblemente para servicio en un reservorio bajo un manto de un gas, que es inerte al material almacenado, tal como nitrógeno o argón. El sistema catalítico a base de hafnio se puede añadir al sistema de reacción, o reactor, en cualquier punto y por cualquier medio adecuado, y se añade preferiblemente al sistema de reacción bien directamente en el lecho fluidizado o bien corriente abajo del último intercambiador de calor, es decir, el intercambiador más lejano  
15 corriente abajo en relación al flujo, en la línea de reciclado, en cuyo caso el activador es alimentado al lecho o línea de reciclado desde un dispensador. El sistema catalítico a base de hafnio se inyecta en el lecho en un punto por encima de la placa distribuidora. Preferiblemente, el sistema catalítico a base de hafnio se inyecta en un punto en el lecho donde se produce una buena mezcla con las partículas de polímero. Inyectar el sistema catalítico a base de hafnio en un punto por encima de la placa distribuidora facilita la operación de un reactor de  
20 polimerización de lecho fluidizado.

Los monómeros se pueden introducir en la zona de polimerización de diversas maneras que incluyen, pero no se limitan a, inyección directa mediante una boquilla en el lecho o la línea de gas de reciclado. Los monómeros también se pueden pulverizar sobre la parte superior del lecho mediante una boquilla posicionada por encima del lecho, lo que puede ayudar a eliminar algo de sobrante de finos mediante la corriente de gas de reciclado.

25 Se puede alimentar el fluido de reposición al lecho mediante una línea independiente al reactor. La composición de la corriente de reconstitución se determina mediante un analizador de gases. El analizador de gases determina la composición de la corriente de reciclado, y la composición de la corriente de reconstitución se ajusta de manera correspondiente para mantener una composición gaseosa esencialmente estacionaria dentro de la zona de reacción. El analizador de gases puede ser un analizador de gases convencional que determina la composición  
30 de la corriente de reciclado para mantener las relaciones de los componentes de la corriente de alimentación. Tal equipo está disponible comercialmente de una amplia variedad de fuentes. El analizador de gas está posicionado típicamente para recibir gas desde un punto de muestreo situado entre la zona de reducción de velocidad y el intercambiador de calor.

35 La velocidad de producción de la composición de polietileno lineal de baja densidad se puede controlar convenientemente ajustando la velocidad de inyección de la composición catalítica, la inyección del activador o ambos. Dado que cualquier cambio en la velocidad de inyección de la composición catalítica cambiará la velocidad de reacción y por tanto la velocidad a la que se genera calor en el lecho, la temperatura de la corriente de reciclado que entra en el reactor se ajusta para adaptar cualquier cambio en la velocidad de generación de calor. Esto asegura el mantenimiento de una temperatura esencialmente constante en el lecho. Un completa  
40 instrumentación, tanto del lecho fluidizado como del sistema de enfriamiento de la corriente de reciclado, es, por supuesto, útil para detectar cualquier cambio de temperatura en el lecho para permitir al operador o bien a un sistema de control automático convencional hacer un ajuste adecuado en la temperatura de la corriente de reciclado.

45 Bajo un conjunto dado de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene a una altura esencialmente constante extrayendo una porción del lecho como producto a la velocidad de formación del producto polimérico en partículas. Dado que la velocidad de generación de calor está directamente relacionada con la velocidad de formación de producto, una medida del aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir, la diferencia entre la temperatura del fluido de entrada y la temperatura del fluido de salida, es indicativa de la velocidad de formación de la composición de polietileno lineal de baja densidad a una velocidad de fluido  
50 constante si no está presente líquido vaporizable, o está presente en cantidades despreciables, en el fluido de entrada.

En la descarga del producto polimérico en partículas del reactor, es deseable y preferible separar el fluido del producto y devolver el fluido a la línea de reciclado. Hay numerosas maneras conocidas en la técnica para llevar a cabo esta separación. Se describen y reivindican sistemas de descarga de producto que se pueden emplear  
55 alternativamente en la patente de EE.UU. N° 4,621,952. Tal sistema emplea típicamente al menos un par de tanques (paralelos) que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase de gas separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación a un punto en el reactor cercano a la parte superior del lecho fluidizado.

En la realización del reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, la temperatura del reactor del procedimiento de lecho fluidizado en la presente memoria varía de 70°C, o 75°C, o 80°C a 90°C, o 95°C, o 100°C, o 110°C, o 115°C, en donde un intervalo de temperatura deseable comprende cualquier límite de temperatura superior combinado con cualquier límite de temperatura inferior descrito en la presente memoria. En general, la temperatura del reactor se opera a la temperatura más alta que sea factible, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización de la composición de polietileno inventiva dentro del reactor y el atascamiento que puede ocurrir en el reactor o la(s) línea(s) de reciclado.

El procedimiento anterior es adecuado para la producción de homopolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno, o copolímeros que comprenden unidades derivadas de etileno y al menos una o más unidades derivadas de otra(s)  $\alpha$ -olefina(s).

Para mantener una productividad catalítica adecuada en la presente invención, es preferible que el etileno esté presente en el reactor a una presión parcial a o mayor que 1.100 kPa (160 psia), o 1.300 kPa (190 psia), o 1.380 kPa (200 psia), o 1.450 kPa (210 psia), o 1.515 kPa (220 psia).

El comonomero, p. ej. uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina, si está presente en el reactor de polimerización, está presente a cualquier nivel que consiga el porcentaje en peso de incorporación deseado del comonomero en el polietileno acabado. Esto se expresa como una relación molar de comonomero a etileno como se describe en la presente memoria, que es la relación de la concentración de gas de moles de comonomero en el gas de reciclado a la concentración de gas de moles de etileno en el gas de reciclado. En una realización de la producción de la composición de polietileno inventiva, el comonomero está presente con el etileno en el gas de reciclado en un intervalo de relaciones molares de 0 a 0,1 (comonomero:etileno); y de 0 a 0,05 en otra realización; y de 0 a 0,04 en otra realización; y de 0 a 0,03 en otra realización; y de 0 a 0,02 en otra realización.

También se puede añadir gas hidrógeno al (a los) reactor(es) de polimerización para controlar las propiedades finales (p. ej.,  $I_{21}$  y/o  $I_2$ ) de la composición de polietileno lineal de baja densidad inventiva. En una realización, la relación de hidrógeno a monómero de etileno total (ppm  $H_2/\%mol C_2$ ) en la corriente de gas de circulación está en un intervalo de 0 a 60:1 en una realización; de 0,10:1 (0,10) a 50:1 (50) en otra realización; de 0 a 35:1 (35) en otra realización; de 0 a 25:1 (25) en otra realización; de 7:1 (7) a 22:1 (22).

En una realización, el procedimiento para producir una composición de polietileno lineal de baja densidad comprende las etapas de: (1) (co)polimerizar etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de metaloceno a base de hafnio por un procedimiento de (co)polimerización en fase gaseosa en un reactor de una sola etapa; y (2) producir de este modo la composición de polietileno lineal de baja densidad.

El sistema catalítico a base de hafnio, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un catalizador capaz de catalizar la polimerización de monómeros de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina para producir polietileno. Además, el sistema catalítico a base de hafnio comprende un componente hafnoceno. El componente hafnoceno puede comprender complejos de tipo mono-, bis- o tris-ciclopentadienilo de hafnio. En una realización, el ligando de tipo ciclopentadienilo comprende ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo y versiones sustituidas de los mismos. Los ejemplos representativos de ligandos isolobales a ciclopentadienilo incluyen, pero no se limitan a, ciclopentafenantreneilo, indenilo, benzindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno [1,2-9] antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (p. ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H4Ind") y versiones sustituidas de los mismos. En una realización, el componente hafnoceno es un bis-ciclopentadienil-hafnoceno sin puente y versiones sustituidas del mismo. En otra realización, el componente de hafnoceno excluye bis-ciclopentadienilo-hafnocenos con puente y sin puente no sustituidos, y bis-indenil hafnocenos con puente y sin puente no sustituidos. El término "no sustituidos", como se emplea en la presente memoria, significa que hay sólo grupos hidruro unidos a los anillos y ningún otro grupo. Preferiblemente, el hafnoceno útil en la presente invención se puede representar mediante la fórmula (donde "Hf" es hafnio):



en donde n es 1 o 2, p es 1, 2 o 3, cada Cp es independientemente un ligando ciclopentadienilo o un ligando isolobal a ciclopentadienilo o una versión sustituida del mismo unida al hafnio; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluros, alquilos  $C_1$  a  $C_{10}$  y alquenos  $C_2$  a  $C_{12}$ ; y en donde cuando n es 2, cada Cp puede estar unido uno a otro mediante un grupo formador de puente A seleccionado del grupo que consiste en alquenos  $C_1$  a  $C_5$ , oxígeno, alquilamina, silil-hidrocarburos y siloxil-hidrocarburos. Un ejemplo de alquenos  $C_1$  a  $C_5$  incluye grupos puente etileno ( $--CH_2CH_2--$ ); un ejemplo de un grupo formador de puente de alquilamina incluye metilamida ( $--(CH_3)N--$ ); un ejemplo de un grupo formador de puente de silil-hidrocarburo incluye dimetilsililo ( $--(CH_3)_2Si--$ ); y un ejemplo de un grupo formador de puente de siloxil-hidrocarburo incluye ( $--O--(CH_3)_2Si--O--$ ). En una realización particular, el componente de hafnoceno se representa por la fórmula (1), en donde n es 2 y p es 1 o 2.

Como se emplea en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo al que se hace referencia posee al menos un resto en el lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, siendo los restos seleccionados de grupos tales como radicales halógeno, tales como F, Cl, Br, grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, grupos alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcóxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el componente de hafnoceno útil en la presente invención se puede representar por la fórmula:



en donde cada Cp es un ligando de ciclopentadienilo y cada uno está unido al hafnio; cada R se selecciona independientemente de hidruros y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, lo más preferiblemente hidruros y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>; y X se selecciona del grupo que consiste en hidruro, haluro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>, y más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en haluros, alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub> y alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, y lo más preferiblemente X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, fluoruro, alquilos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> y alquenos C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. En una realización muy preferida, el hafnoceno se representa por la fórmula (2) anterior, en donde al menos un grupo R es un alquilo como se define anteriormente, preferiblemente una alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y los otros son hidruros. En una realización la más preferida, cada Cp está sustituido independientemente con de uno, dos o tres grupos seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo e isómeros de los mismos.

En una realización, el sistema catalítico a base de hafnoceno es heterogéneo, es decir, el catalizador a base de hafnoceno puede comprender además un material de soporte. El material de soporte puede ser cualquier material conocido en la técnica para soportar composiciones catalíticas; por ejemplo un óxido inorgánico; o como alternativa, sílice, alúmina, sílice-alúmina, cloruro de magnesio, grafito, magnesia, titania, zirconia y montmorillonita, cualquiera de los cuales puede estar modificado químicamente/físicamente tal como por procedimientos de fluoruración, calcinación u otros procedimientos conocidos en la técnica. En una realización, el material de soporte es un material de sílice que tiene un tamaño de partícula medio como se determina por análisis Malvern de 1 a 60 mm; o como alternativa, de 10 a 40 mm.

El sistema catalítico a base de hafnio puede comprender además un activador. Puede ser adecuado cualquier activador conocido por activar los componentes catalíticos hacia la polimerización de olefinas. En una realización, el activador es un alumoxano; en el metalumoxano alternativo tal como el descrito por J. B. P. Soares y A. E. Hamielec en 3(2) POLYMER REACTION ENGINEERING 131 200 (1995). El alumoxano estar preferiblemente co-soportado sobre el material de soporte en una relación molar de aluminio a hafnio (Al:Hf) que varía de 80:1 a 200:1, lo más preferiblemente de 90:1 a 140:1.

Tales sistemas catalíticos basados en hafnio se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. Nº 6,242,545 y la patente de EE.UU. Nº 7,078,467.

Componente de la composición de polietileno de baja densidad

La composición de mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión según la presente invención comprende de menos de 50 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE); por ejemplo, desde 20 a 40 por ciento en peso; o como alternativa, desde 25 a 35 por ciento en peso. El polietileno de baja densidad tiene una densidad en el intervalo desde 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>; por ejemplo, desde 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>; o como alternativa, desde 0,918 a 0,922 g/cm<sup>3</sup>. El polietileno de baja densidad tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>) en el intervalo desde 0,1 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, desde 0,5 a 3 g/10 minutos; o como alternativa, desde 1,5 a 2,5 g/10 minutos. El polietileno de baja densidad tiene una distribución de peso molecular (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) en el intervalo desde 6 a 15; por ejemplo, desde 6 a 12; o como alternativa, desde 8 a 15; o como alternativa, de 8 a 12. Tales composiciones de polietileno de baja densidad están disponibles comercialmente, por ejemplo, de The Dow Chemical Company.

El componente de LDPE tiene una ramificación de cadena larga de al menos 2 por 1000 carbonos y/o hasta 4 por 1000 carbonos. El componente LDPE tiene un pico a 32,7 ppm medido por medio de RMN de <sup>13</sup>C que indica la presencia del carbono C<sub>3</sub> de una ramificación de C<sub>5</sub> o amilo en el componente de LDPE.

Procedimiento de producción de la composición de mezcla de poliolefina

La composición de mezcla de poliolefina se puede preparar por medio de cualquier procedimiento de mezcla en estado fundido convencional, tal como extrusión por medio de una extrusora, p. ej., extrusora de un husillo o doble husillo. El LDPE, LLDPE, y opcionalmente uno o más aditivos se pueden mezclar en fundido en cualquier orden por medio de una o más extrusoras para formar una composición de mezcla de poliolefina uniforme. Como alternativa, el LDPE, LLDPE, y opcionalmente uno o más aditivos se pueden mezclar en seco en cualquier orden, y posteriormente extruirse para formar una capa extruida.

## Aditivos

5 La composición de mezcla de poliolefina puede comprender además uno o más aditivos adicionales. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más agentes neutralizantes a base de hidrotalcita, uno o más agentes de nucleación, uno o más agentes antiestáticos, uno o más potenciadores de color, uno o más colorantes, uno o más lubricantes, uno o más rellenos, uno o más pigmentos, uno o más antioxidantes primarios, uno o más antioxidantes secundarios, uno o más auxiliares de procesado, uno o más estabilizadores UV, y/o combinaciones de los mismos. La composición de mezcla de poliolefina puede comprender cualquier cantidad de dichos aditivos. La composición de mezcla de poliolefina puede comprender de 0 a 10 por ciento del peso combinado de tales aditivos, en base al peso total de la composición de mezcla de poliolefina

## 10 Aplicaciones de uso final

La composición de mezcla de poliolefina según la presente invención es adecuada para el procedimiento de revestimiento por extrusión, procedimiento de laminación por extrusión y procedimiento de extrusión de película moldeada.

15 En el procedimiento de revestimiento por extrusión, la composición de mezcla de poliolefina según la presente invención se funde por medio de, por ejemplo, una extrusora, y la composición de mezcla de poliolefina fundida se aplica a un sustrato en movimiento tal como papel, cartón, lámina metálica u otras películas poliméricas; produciendo así un sustrato o artículo revestido.

20 En el procedimiento de laminación por extrusión, la composición de mezcla de poliolefina según la presente invención se funde por medio de, por ejemplo, una extrusora, y la composición de mezcla de poliolefina fundida se aplica a al menos 2 sustratos en movimiento que son encolados junto con la composición de mezcla de poliolefina fundida.

25 Tanto en procedimientos de laminado por extrusión como de revestimiento por extrusión, se presiona(n) la(s) red(es) desplazable(s) entre un rodillo cargado a presión y un rodillo de enfriamiento para el enfriamiento rápido de la composición de mezcla de poliolefina fundida. Es el trabajo de la línea de revestimiento por extrusión aplicar esta película fundida como una capa uniforme libre de gel para producir un sustrato libre de arrugas.

En el procedimiento de extrusión de película moldeada, se extruye una película delgada a través de una ranura sobre un rodillo giratorio refrigerado, altamente pulido, donde se enfría de un lado. La velocidad del rodillo controla la relación de estiramiento y el espesor final de la película. La película se envía entonces a un segundo rodillo para enfriar el otro lado. Finalmente pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla sobre un rollo.

## 30 Ejemplos

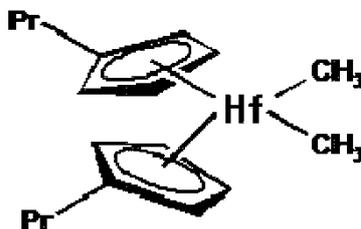
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que las composiciones de mezcla de poliolefinas según la presente invención facilitan la unión entre capas manteniendo al mismo tiempo las propiedades aceptables del comportamiento de estrechamiento y estiramiento.

## 35 Composición inventiva 1

40 La composición inventiva 1 comprende (a) aproximadamente un 70 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDP1), que es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente  $0,908 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión ( $I_2$ ), medido a  $190^\circ\text{C}$  y  $2,16 \text{ kg}$ , de aproximadamente  $21,1 \text{ g/10 minutos}$ , una relación de flujo en fusión ( $I_{21}/I_2$ ) de aproximadamente  $27,5$ ; y (b) aproximadamente un 30 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente  $0,918 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fusión ( $I_2$ ), medido a  $190^\circ\text{C}$  y  $2,16 \text{ kg}$ , de aproximadamente  $2,3 \text{ g/10 minutos}$ .

45 El componente LLDPE1 y el componente LDPE se combinan en una extrusora de doble husillo de  $18 \text{ mm}$  (micro-18). La extrusora de doble husillo utilizada es una máquina Leistritz controlada por un programa informático Haake. La extrusora tiene cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y un troquel de hilo  $3 \text{ mm}$ . La zona de alimentación se enfría circulando agua del río, mientras que las zonas restantes 1-5 y el troquel se calentaron eléctricamente y se enfriaron con aire hasta  $120, 135, 150, 190, 190$  y  $190^\circ\text{C}$ , respectivamente. Los componentes de la mezcla de pélets se combinan en una bolsa de plástico y se mezclan volteando a mano. Después de precalentar la extrusora, se calibran los transductores de presión de la célula de carga y del troquel. La unidad de accionamiento para la extrusora se hace funcionar a  $200 \text{ rpm}$ , lo que se produce mediante la transferencia de engranajes a una velocidad del husillo de  $250 \text{ rpm}$ . La mezcla seca se alimenta entonces ( $2,7 \text{ kg/h}$  a  $3,6 \text{ kg/h}$ ) ( $6\text{-}8 \text{ lbs/h}$ ) a la extrusora a través de un alimentador K-Tron de doble tornillo modelo n° K2VT20 utilizando tornillos para pélets. La tolva del alimentador se rellena con nitrógeno y el cono de alimentación a la extrusora se sella con la lámina metálica para minimizar la entrada de aire para minimizar la posible degradación de oxígeno del polímero. El hilo resultante se enfría en agua, se seca con una cuchilla de aire y se granula con un picador Conair para formar la composición de mezcla de poliolefina 1. Se midieron las propiedades adicionales de LLDPE-1 y la composición de mezcla de poliolefina 1, y se describen en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

El LLDPE1 se preparó mediante polimerización en fase gaseosa en un único sistema de reactor de lecho fluidizado según las condiciones de polimerización descritas en la Tabla 3 en presencia de un sistema catalítico a base de hafnio, como se describió anteriormente, representado por la siguiente estructura:



##### 5 Composición comparativa de mezcla de poliolefina A

La composición comparativa de mezcla de poliolefina A comprende (a) aproximadamente 70 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad comparativo (LLDPE-A), que es un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,908 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 21,6 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) de aproximadamente 22,0; y (b) aproximadamente 30 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,3 g/10 minutos.

El componente LLDPE-A y el componente LDPE se combinan en una extrusora de doble husillo de 18 mm (micro-18). La extrusora de doble husillo utilizada es una máquina Leistritz controlada por un programa informático Haake. La extrusora tiene cinco zonas calentadas, una zona de alimentación y un troquel de hilo 3 mm. La zona de alimentación se enfría circulando agua del río, mientras que las zonas restantes 1-5 y el troquel se calentaron eléctricamente y se enfriaron con aire hasta 120, 135, 150, 190, 190 y 190°C, respectivamente. Los componentes de la mezcla de pélets se combinan en una bolsa de plástico y se mezclan volteando a mano. Después de precalentar la extrusora, se calibran los transductores de presión de la célula de carga y del troquel. La unidad de accionamiento para la extrusora se hace funcionar a 200 rpm, lo que se produce mediante la transferencia de engranajes a una velocidad del husillo de 250 rpm. La mezcla seca se alimenta entonces (2,7 kg/h a 3,6 kg/h) (6-8 lbs/h) a la extrusora a través de un alimentador K-Tron de doble tornillo modelo n° K2VT20 utilizando tornillos para pélets. La tolva del alimentador se rellena con nitrógeno y el cono de alimentación a la extrusora se sella con la lámina metálica para minimizar la entrada de aire para minimizar la posible degradación de oxígeno del polímero. El hilo resultante se enfría en agua, se seca con una cuchilla de aire y se granula con un picador Conair para formar la composición de mezcla de poliolefina A. Se midieron las propiedades adicionales de LLDPE-A y la composición de mezcla de poliolefina A, y se describen en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

##### Película inventiva 1

La película inventiva 1 se preparó mediante un procedimiento de película moldeada en una línea Collin de película moldeada (Tipo: Chill Roll, N° 4430-50-07) según las condiciones del procedimiento descritas en la Tabla 4. Se prepararon películas de tres capas por extrusión (1) del 25 por ciento en peso de una capa superficial, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprendía Ultramid B40.01; (2) 50 por ciento en peso de una capa de núcleo, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprendía 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4202 y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, en base al peso total de la capa de núcleo; (3) 25 por ciento en peso de LLDPE1, como se describió anteriormente, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.

Las tres extrusoras paralelas 1-3 (2 extrusoras de un solo husillo tipo Collin E25P y 1 extrusora de un solo husillo tipo Collin E30P) se alimentaron de un único troquel de película de 25,4cm (10 pulgadas) de ancho con un hueco del troquel de aproximadamente 254µm (10 milipulgadas (0,010 pulgadas)). El polímero fundido se extruyó a continuación sobre un rodillo de enfriamiento de acero inoxidable pulido mantenido a 25°C. La película se hizo pasar luego a través de varios rodillos y sobre una bobinadora de película. La película inventiva 1 se ensayó para su resistencia a la pegajosidad en caliente y las propiedades de resistencia al sellado térmico, y esas propiedades se muestran en las figuras 2 y 3.

##### 45 Película comparativa A

La película comparativa A se preparó mediante un procedimiento de película moldeada en una línea Collin de película moldeada (Tipo: Chill Roll, N° 4430-50-07) según las condiciones del procedimiento descritas en la Tabla 4. Se prepararon películas de tres capas por extrusión (1) del 25 por ciento en peso de una capa superficial, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 1, que comprendía Ultramid B40.01; (2) 50 por ciento en peso de una capa de núcleo, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 2, que comprendía 90 por ciento en peso de ATTANE™ 4202

y 10 por ciento en peso de AMPLIFY™ GR-205, en base al peso total de la capa de núcleo; (3) 25 por ciento en peso de LLDPE-A comparativo, como se describió anteriormente, en base al peso total de la película de tres capas, que se fabricó mediante la extrusora número 3.

5 Las tres extrusoras paralelas 1-3 (2 extrusoras de un solo husillo tipo Collin E25P y 1 extrusora de un solo husillo tipo Collin E30P) se alimentaron de un único troquel de película de 25,4cm (10 pulgadas) de ancho con un hueco del troquel de aproximadamente 254µm (10 milipulgadas (0,010 pulgadas)). El polímero fundido se extruyó a continuación sobre un rodillo de enfriamiento de acero inoxidable pulido mantenido a 25°C. La película se hizo pasar luego a través de varios rodillos y sobre una bobinadora de película. La película comparativa A se ensayó para su resistencia a la pegajosidad en caliente y las propiedades de resistencia al sellado térmico, y esas propiedades se muestran en las Figuras 2 y 3.

#### Película inventiva 1-a revestida por extrusión

15 La composición inventiva 1-a que comprende (a) aproximadamente 70 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE1), que es un interpolímero de etileno-hexeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,908 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 21,1 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) de aproximadamente 27,5; y (b) aproximadamente 30 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente 0.918 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,3 g/10 minutos, en donde los componentes a y b se mezclaron en seco (mezclando en tambor hasta que se obtuvo una mezcla homogénea, que podía tomar aproximadamente 30 minutos) para utilizarlos en el revestimiento por extrusión para formar la composición de mezcla de poliolefina inventiva 1-a. Todos los experimentos de revestimiento se realizan en una línea de laminación/revestimiento por extrusión Black-Clawson. Se midió la cantidad de estrechamiento (la diferencia entre el ancho real del revestimiento frente al ancho de la banda) con una cámara de aire de 15,2cm (6 pulgadas) a 134 m/min (440 fpm) y 268 m/min (880 fpm) que dio como resultado revestimientos de 25,4µm (1 mil) y 12.7µm (0.5 mil) respectivamente. El estiramiento es la velocidad a la que se notaron las imperfecciones del borde o la velocidad a la que la cortina fundida se desgarró completamente del troquel. Aunque el equipo es capaz de velocidades de arrastre de 913,6 m/min (3000 fpm), en estos experimentos la velocidad máxima utilizada fue de 456,8 m/min (1500 fpm). También se registra la corriente del motor en la extrusora de 150 caballos de fuerza y 8,89cm (3,5 pulgadas) de diámetro durante velocidades de husillo de aproximadamente 90 rpm, que da como resultado un rendimiento de 113 kg/h (250 lb/h). Las propiedades de estrechamiento y estiramiento observadas para la composición de mezcla de poliolefina 1-a, cuando se forma en la película inventiva 1-a recubierta por extrusión, como se describió anteriormente, se describen en la Tabla 5.

#### Película comparativa A-1 revestida por extrusión

35 La composición comparativa A-1 que comprende (a) aproximadamente 70 por ciento en peso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE-A), que es un interpolímero de etileno-octeno, que tiene una densidad de aproximadamente 0,908 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 21,6 g/10 minutos, una relación de flujo de fusión (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) de aproximadamente 22,0; y (b) aproximadamente 30 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (I<sub>2</sub>), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 2,3 g/10 minutos; en donde los componentes a y b se mezclaron en seco (mezclando en tambor hasta que se obtuvo una mezcla homogénea, que pudo tomar aproximadamente 30 minutos) para utilizarlos en el revestimiento por extrusión para formar la composición de mezcla de poliolefina inventiva A-1. Todos los experimentos de revestimiento se realizan en una línea de laminación/revestimiento por extrusión Black-Clawson. Se midió la cantidad de estrechamiento (la diferencia en el ancho real del revestimiento frente al ancho de la banda) con una cámara de aire de 15,2cm (6 pulgadas) a 134 m/min (440 fpm) y 268 m/min (880 fpm) que dio como resultado revestimientos de 25,4µm (1 mil) y 12,7µm (0.5 mil) respectivamente. El estiramiento es la velocidad a la que se notaron las imperfecciones del borde o la velocidad a la que la cortina fundida se desgarró completamente del troquel. Aunque el equipo es capaz de velocidades de arrastre de 913,6 m/min (3000 fpm), en estos experimentos la velocidad máxima utilizada fue de 456,8 m/min (1500 fpm). También se registra la corriente del motor en la extrusora de 150 caballos de fuerza y 8,89cm (3,5 pulgadas) de diámetro durante velocidades de husillo de aproximadamente 90 rpm, que da como resultado un rendimiento de 113 kg/h (250 lb/h). Las propiedades de estrechamiento y estiramiento observadas para la composición de mezcla de poliolefina A-1, cuando se forma en la película inventiva A-1 recubierta por extrusión, como se describió anteriormente, se describen en la Tabla 5.

**Tabla 1**

	Unidad	LLDPE inventivo 1	LLDPE comparativo A
Densidad	g/cc	0,908	0,908
I <sub>2</sub>	g/10 min	21,1	21,6
I <sub>21</sub>	g/10 min	579	475
I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>		27,5	22,0
Mn	g/mol	16.393	18.142
Mw	g/mol	49.655	45.649
Mz	g/mol	106.744	87.985
Mw/Mn		3,03	2,52
Mz/Mw		2,15	1,93
Eta* (0.1 rad/s)	Pa.s	418	348
Eta* (1.0 rad/s)	Pa.s	419	343
Eta* (10 rad/s)	Pa.s	398	324
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	290	249
Eta* 0.1/Eta* 100		1,44	1,40
Vinilos	por 1000 carbonos	0,02	0,24
ZSVR		1,01	1,21

**Tabla 2**

	Unidad	Composición inventiva 1	Composición comparativa A
Densidad	g/cc	0,912	0,910
I <sub>2</sub>	g/10 min	9,3	11,4
I <sub>10</sub>	g/10 min	71	85
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>		7,7	7,4
Mn	g/mol	13.738	15.571
Mw	g/mol	90.753	87.829
Mz	g/mol	471.740	471.074
Mw/Mn		6,61	5,64
Resistencia a la fusión	cN	4,0	3,2

**Tabla 3**

	LLDPE inventivo 1
Presión del reactor (MPa) ((psi))	2,4 (348)
Temperatura del lecho(°C)	70
Presión parcial de C <sub>2</sub> (MPa) ((psi))	1,3 (190)
Relación molar C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,0164
Relación de flujo C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,1120
H <sub>2</sub> ppm / % en moles de C <sub>2</sub>	19,90
H <sub>2</sub> PPM	1043
Isopentano (% en moles)	7,50
Tiempo de residencia del reactor (h)	1,98

**Tabla 4**

Condiciones de la extrusora	Extrusora 1	Extrusora 2	Extrusora 3
Temperatura de entrada (°C)	40	40	40
Temperatura del cilindro 1 (°C)	225	225	200
Temperatura del cilindro 2 (°C)	240	240	210
Temperatura del cilindro 3 (°C)	245	245	245
Temperatura del cilindro 4 (°C)	255	255	260
Temperatura del adaptador (°C)	265	265	260
Temperatura de fusión (°C)	247	248	252
Velocidad del husillo (rpm)	43	45	67
Presión de fusión (Mpa) ((bar))	5,3 (53)	8,6 (86)	5,6 (56)
Velocidad de alimentación (Kg/h)	2	4	2
Temperatura del troquel (°C)	280	280	280

**Tabla 5**

	Unidad	Composición de mezcla de poliolefina inventiva 1-a	Composición de mezcla de poliolefina comparativa A-1
Estrechamiento a 440 fpm	cm (pulgadas)	7,4 (2,9)	7,6 (3,0)
Estrechamiento a 880 fpm	cm (pulgadas)	5,8 (2,3)	6,1 (2,4)
Adelgazamiento	fpm	> 1500	> 1500
Velocidad lineal	fpm	440	440
Velocidad de la extrusora	rpm	90	90
Caballos de vapor	hp	28	29
Amperaje	A	130	127
Temperatura de fusión	°C (°F)	318 (604)	317 (602)
Prensa del cabezal	MPa (psi)	8,99 (1284)	9,11 (1302)

**Métodos de ensayo**

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

## Índice de fusión

- 5 Se midieron los índices de fusión ( $I_2$  e  $I_{21}$ ) de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y una carga de 2,16 kg y 21,6 kg, respectivamente. Se describen sus valores en g/10 min.

## Densidad

Se prepararon muestras para la medida de la densidad de acuerdo con ASTM D4703. Se realizaron las medidas en una hora de prensado de la muestra utilizando ASTM D792, método B.

- 10 Reología de cizalla dinámica

Las muestras se moldearon por compresión en placas circulares de 3 mm de grosor x 25 mm de diámetro a 177°C durante 5 minutos bajo una presión de 10 MPa en aire. A continuación, se retiró la muestra de la prensa y se colocó en el contador para enfriar.

- 15 Se realizaron medidas de barrido de frecuencia a temperatura constante en un reómetro de deformación controlada ARES (TA Instruments) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medida, se equilibró térmicamente el reómetro durante al menos 30 minutos antes de ajustar a cero el intervalo. Se colocó la muestra en la placa y se dejó que se fundiera durante cinco minutos a 190°C. A continuación se cerraron las placas a 2 mm, se recortó la muestra y a continuación se inició el ensayo. El método tiene un retardo de cinco minutos adicionales incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C durante un intervalo de frecuencia de 0,1-100 rad/s en cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de deformación se mantuvo constante a un 10%. Se analizó la respuesta al estrés en términos de amplitud y fase, a partir de los que se calcularon el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ), viscosidad dinámica ( $\eta^*$ ) y  $\tan(\delta)$  o  $\tan \delta$ .

## Resistencia en fundido

- 25 Se realizan medidas de resistencia en fundido en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida de polímero a través de un troquel capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados) con un diámetro capilar de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.

- 30 Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, se ejecuta el pistón a una velocidad constante del pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar es de 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente a un conjunto de líneas de contacto de aceleración localizados 100 mm por debajo del troquel con una aceleración de 2,4 mm/segundo<sup>2</sup>. Se registra la fuerza de tracción en función de la velocidad de recogida de

los rodillos de prensado. Se describe la resistencia del fundido como la fuerza de meseta (cN) antes de la rotura del filamento. Se utilizan las siguientes condiciones en las medidas de resistencia en fundido: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2.4mm/s<sup>2</sup>; diámetro capilar = 2.0mm; longitud capilar = 30mm; y diámetro del tambor = 12mm.

#### 5 Cromatografía de permeación en gel a alta temperatura

El sistema de cromatografía de permeación en gel (GPC) consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150C Waters (Milford, Mass) (otros instrumentos GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial incorporado (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector de infrarrojo IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España)). Se realiza la recogida de datos utilizando el programa informático Viscotek TriSEC, versión 3, y un gestor de datos 4-channel Viscotek DM400. El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

Se pueden utilizar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30cm de largo Shodex HT803 13µm (micrómetros) o cuatro columnas de 30cm de Polymer Labs de 20µm (micrómetros) de empaquetado de tamaño de poro mezclado (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento del carrusel de muestra se hace funcionar a 140°C y el compartimiento de columna se hace funcionar a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de GPC se fija en 1 ml/minuto.

El conjunto de columnas de GPC se calibra ejecutando 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. El peso molecular de los patrones (MW) varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "combinadas". Cada mezcla de patrones tiene al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se compran en Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025g en 50ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05g en 50ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechas se ejecutan en primer lugar y en orden de componente con mayor peso molecular descendente para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno utilizando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

en donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como está marcado), y B es igual a 1,0. Es conocido por los expertos en la técnica que A puede estar en un intervalo de 0,38 a 0,44 y se determina en el momento de la calibración utilizando un patrón de polietileno amplio. El uso de este método de calibración de polietileno para obtener valores de peso molecular, tales como distribución de peso molecular (MWD o  $M_w/M_n$ ), y estadísticas relacionadas (en general se refiere a resultados de GPC convencional o cc-GPC), se define aquí como el método modificado de Williams y Ward.

Método de medición de la viscosidad de cizalla cero por fluencia.

Las viscosidades de cizalla cero se obtienen por ensayos de fluencia que se llevaron a cabo en un reómetro de esfuerzo controlado AR-G2 (TA Instruments, New Castle, Del) utilizando placas paralelas de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se ajusta a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero las fijaciones. A la temperatura de ensayo 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 hace bajar entonces hasta 50µm por encima de la separación de ensayo deseada (1,5mm). Se recorta todo el material superfluo y la placa superior se hace bajar hasta la separación deseada. Se realizan mediciones bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 L/min. Se ajusta el tiempo de fluencia por defecto durante 2 horas.

Se aplica una deformación de cizalla baja constante de 20 Pa para todas las muestras para garantizar que la velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario es suficientemente baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de deformación en cizalla en estado estacionario resultantes están en el intervalo de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> para todas las muestras en este estudio. El estado estacionario se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10% de la ventana de tiempo de la representación de log (J(t)) vs. log (t), donde J(t) es el cumplimiento de fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estacionario, luego se detiene el ensayo de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio en un periodo de 2 horas. La velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10% de la ventana de la curva de ε vs. t, donde ε es la

deformación. La viscosidad de cizalla cero se determina a partir de la razón del esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación en cizalla en estado estacionario.

5 Para determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo un ensayo de deformación en cizalla oscilatoria de pequeña amplitud antes y después del ensayo de fluencia en la misma probeta de muestra desde 0,1 a 100 rad/s. Los valores complejos de viscosidad compleja de los dos ensayos se comparan. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0.1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y se descarta el resultado.

10 La razón de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) se define como la razón de la viscosidad de cizalla cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal a peso molecular promedio en peso (Mw-gpc) equivalente de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29^{-15} M_{w-gpc}^{3.65}}$$

15 El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. El valor de Mw-gpc se determina por el método de GPC convencional. La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció en base a una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción para la relación ZSV-Mw en ANTEC proceeding: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference-Society of Plastics Engineers (2008), 66ª 887-891.

Insaturación de vinilo

20 El nivel de insaturación de vinilo está determinado por un FT-IR (Nicolet 6700) de acuerdo con ASTM D6248-98.

RMN de <sup>13</sup>C

25 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 2,7g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d<sub>2</sub>/ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M de Cr(AcAc)<sub>3</sub> a 0,4 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm Norell 1001-7, y luego purgando en N<sub>2</sub> durante 2 horas. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido hasta 150°C utilizando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad. Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker 400 MHz equipado con una sonda de alta temperatura Bruker Dual DUL CryoProbe. Los datos se adquirieron a 57-80 horas por fichero de datos, un retardo de repetición de impulso de 7,3 segundos (6 segundos de retardo + 1,3 segundos de tiempo de adquisición), ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento con compuerta inversa con una temperatura de muestra de 120°C. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giratorias en modo bloqueado. Las muestras se homogeneizaron inmediatamente antes de la inserción en el cargador de muestras de RMN calentado (125°C), y se dejaron equilibrar térmicamente en la sonda durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. El número de ramificación se calculó a partir de la integral de la región de pico a 32,7 ppm y su razón relativa (del pico) del pico de LDPE puro.

35 Ensayos de Película Laminada

Pegajosidad en caliente

40 Las medidas de pegajosidad en caliente sobre la película se realizan utilizando máquinas de ensayo comerciales Enepay según ASTM F1921 (Método B). Antes del ensayo, las muestras se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23°C y 50% de HR (humedad relativa) según ASTM D618 (Procedimiento A). El ensayo de pegajosidad en caliente simula el llenado del material en un saco o bolsa antes de que el sello haya tenido la oportunidad de enfriarse completamente.

45 Se cortan hojas de dimensiones de 20,3cm (8,5") por 25,6cm (14") de la película laminada coextruida de tres capas, con la dimensión más larga en la dirección de la máquina. Las tiras de 2,54cm (1") de ancho y 35,6cm (14") de largo se cortan de la película (las muestras sólo deben tener una longitud suficiente para ser sujetadas). Se realizan ensayos en estas muestras en un intervalo de temperaturas y los resultados se describen como la carga máxima en función de la temperatura. Las etapas de temperatura típicas son 5°C o 10°C con 6 repeticiones realizadas a cada temperatura. Los parámetros utilizados en el ensayo son los siguientes:

Anchura de la muestra: 25,4 mm (1,0 pulgadas)

Presión de Sellado: 0,275 N/mm<sup>2</sup>

50 Tiempo de aplicación del sellado: 0,5 s

Tiempo de retraso: 0,18 s

Velocidad de despegado: 200 mm/s

5 Las máquinas Enepay hacen sellos de 1,27cm (0,5 pulgadas). Los datos se describen como una curva de pegajosidad en caliente, donde se representa la fuerza de pegajosidad en caliente media (N) en función de la temperatura, como se muestra por ejemplo en la Fig. 23. La temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente es la temperatura requerida para conseguir una fuerza de pegajosidad en caliente mínima predefinida. Esta fuerza está típicamente en el rango de 1-2N, pero variará dependiendo de la aplicación específica. La máxima resistencia a la pegajosidad en caliente es el pico en la curva de pegajosidad en caliente. El rango de pegajosidad en caliente es el intervalo de temperatura en el que la resistencia del sellado excede la fuerza mínima de pegajosidad en caliente.

#### 10 Termosellado

15 Las mediciones de termosellado en la película se realizan en una máquina de ensayo de tracción comercial según ASTM F88 (Técnica A). El ensayo de termosellado es un indicador de la fuerza de los sellos (Seal Strength) en materiales de barrera flexible. Para ello, se mide la fuerza necesaria para separar una tira de ensayo de material que contiene el sello e identifica el modo de fallo de la muestra. La resistencia del sello es relevante para la fuerza de apertura y la integridad del paquete.

20 Antes del corte, las películas se acondicionan durante un mínimo de 40 horas a 23°C (± 2°C) y 50% (± 5%) de Humedad Relativa, según ASTM D618 (procedimiento A). Las láminas se cortan después de la película laminada coextruida de tres capas en la dirección de la máquina a una longitud de aproximadamente 27,9cm (11 pulgadas) y una anchura de aproximadamente 21,6cm (8,5 pulgadas). Las láminas se sellan térmicamente a través de la dirección de la máquina en un sellador térmico Kopp en una gama de temperaturas en las siguientes condiciones:

Presión de Sellado: 0,275 N/mm<sup>2</sup>

Tiempo de aplicación del sellado: 0,5 s

25 El intervalo de temperatura se da aproximadamente con el intervalo de pegajosidad en caliente (es decir, el intervalo de temperatura sobre el cual se logra al menos un sello de pegajosidad en caliente mínimo y antes de la temperatura de quemado).

Las hojas selladas se acondicionan durante un mínimo de 3 horas a 23° (± 2°C) y 50% de R.H. (± 5%) antes de cortar en tiras de 2,54cm (una pulgada) de ancho. Estas tiras se acondicionan adicionalmente durante un mínimo de 21 horas a 23° (± 2°C) y 50% de H.R. (± 5%) antes del ensayo.

30 Para el ensayo, las tiras se cargan en las empuñaduras de una máquina de ensayo de tracción a una separación inicial de 5,08cm (2 pulgadas) mm y se tira de ellas a una velocidad de separación de agarre de 25,4cm (10 pulgadas/min) a 23° (± 2°C) y 50% H.R. (± 5%). Las tiras se ensayan sin soporte. Se realizan seis ensayos repetidos para cada temperatura de sellado.

Los datos descritos son carga máxima; tensión en la carga máxima y modo de fallo.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla de poliolefina adecuada para aplicaciones de revestimiento por extrusión o laminación por extrusión que comprende:

(a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende:

5                    menos de o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;  
                       menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina;

                      en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5 como se determina por GPC, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos como se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y 2,16 kg, una distribución de peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo de 2,0 a 3 medido según el método de GPC convencional, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo de 1 a 1,2; y

                      (b) menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos como se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y 2,16 kg, y una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15 como se determina por GPC.

2. La mezcla de poliolefina de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad de 0,903 g/cm<sup>3</sup> a 0,920 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792.

3. La mezcla de poliolefina de la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una  $M_w/M_n$ , como se determina por GPC, desde 2,7 a 3,6.

25   4. Una película que comprende la mezcla de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Un artículo que comprende:

un sustrato, y

una capa de revestimiento asociada con al menos una superficie de dicho sustrato que comprende una mezcla de poliolefina que comprende:

30                   (a) una composición de polietileno lineal de baja densidad que comprende:

menos de o igual a 100 por ciento en peso de las unidades derivadas de etileno;

menos del 35 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina;

35                   en donde dicha composición de polietileno tiene una densidad en el intervalo de 0,890 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,5 a 4,5 como se determina por GPC, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 4 a 30 g/10 minutos como se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C y 2,16kg, una distribución del peso molecular ( $M_z/M_w$ ) en el intervalo de 2,0 a 3 medido según el método GPC convencional, una insaturación de vinilo de menos de 0,1 vinilos por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de dicha composición, y una relación de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) en el intervalo desde 1 a 1,2; y

40                   menos del 50 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad que tiene una densidad en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792, Método B, un índice de fusión ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 10 g/10 minutos como se mide de acuerdo con ASTM D-1238 a 190°C, y 2,16 kg, y una distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 6 a 15 como se determina por GPC.

6. El artículo de la reivindicación 5, en donde la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad de 0,903 g/cm<sup>3</sup> a 0,920 g/cm<sup>3</sup> medida de acuerdo con ASTM D792.

50   7. El artículo de la reivindicación 5, en donde la composición de polietileno lineal de baja densidad tiene una  $M_w/M_n$ , según se determina por GPC, de 2,7 a 3,6.

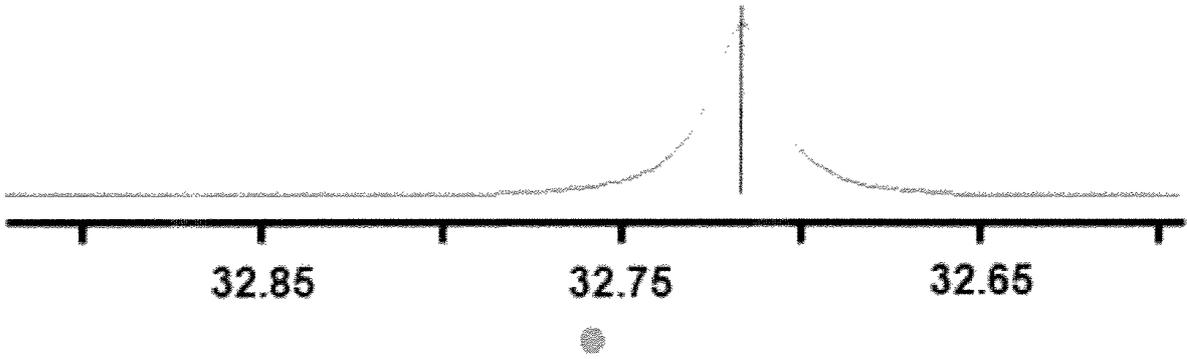


Figura 1

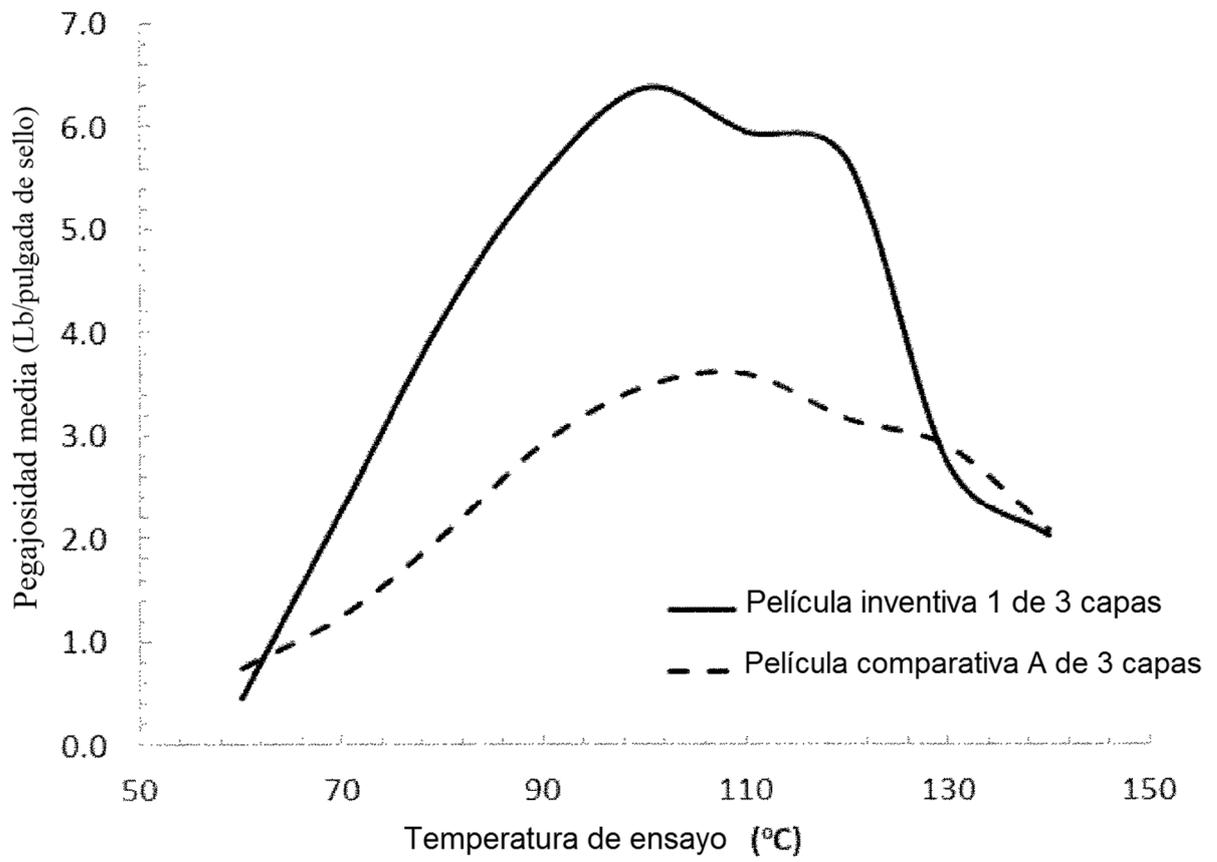


Figura 2

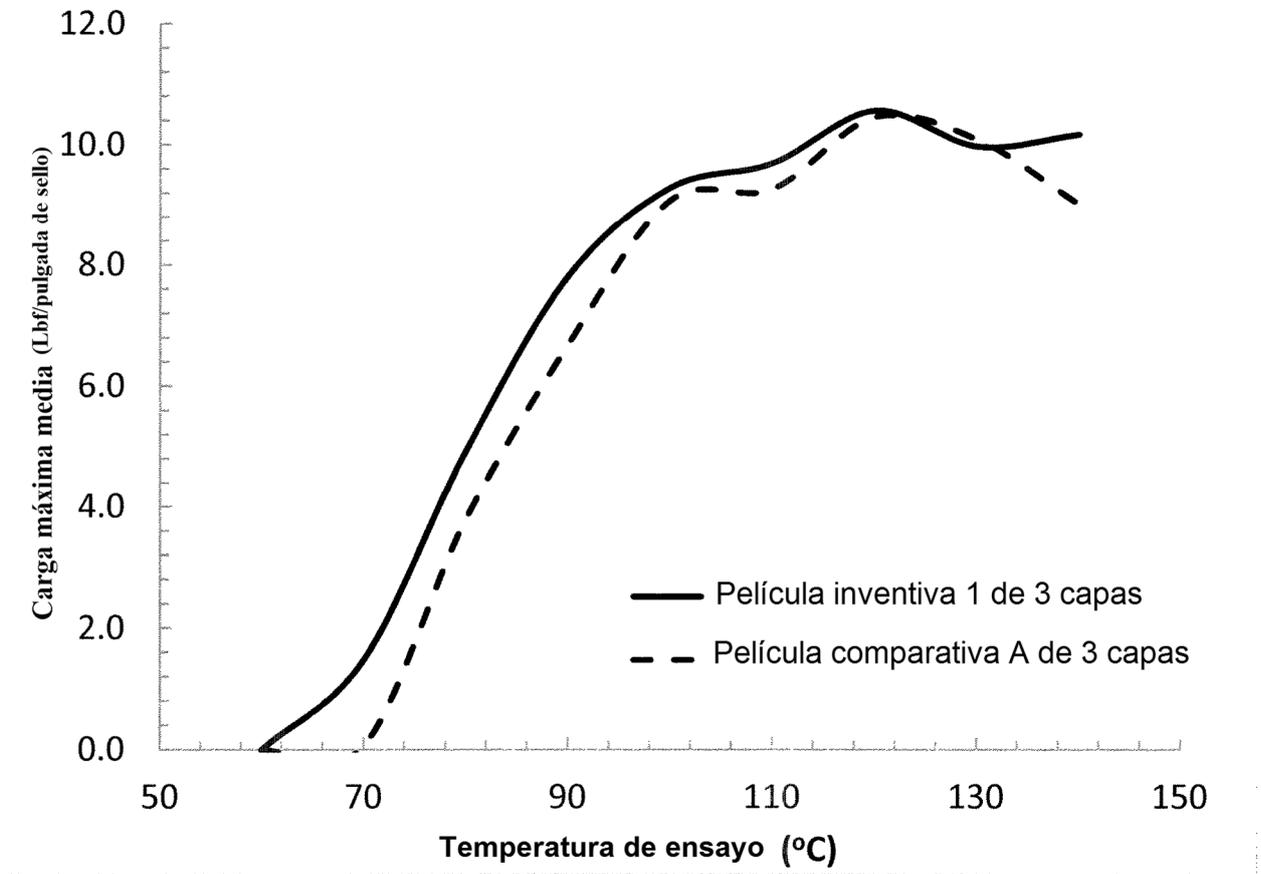


Figura 3