

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 673**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2014 PCT/US2014/036183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14179469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2014 E 14729535 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2992050**

54 Título: **Composiciones poliméricas a base de etileno de baja densidad con buena resistencia en estado fundido y alta densidad**

30 Prioridad:

**01.05.2013 US 201361818234 P**

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

**23.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZUERCHER, KARL;  
DEN DOELDER, CORNELIS F. J. y  
MANGNUS, MARC A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 660 673 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**

Composiciones poliméricas a base de etileno de baja densidad con buena resistencia en estado fundido y alta densidad

**Antecedentes**

5 En el caso de las resinas de LDPE (polietileno de baja densidad) para revestimiento por extrusión, típicamente el LDPE de densidad más alta viene acompañado de una resistencia del fundido más baja. Por lo tanto, las resinas de revestimiento por extrusión se restringen típicamente a las de LDPE de densidad más baja. La densidad más baja del polímero es el resultado de las condiciones de polimerización necesarias para producir un polímero de mayor resistencia en estado fundido. Hay necesidad de composiciones de resinas de LDPE con densidades mayores y buena resistencia en estado fundido (indicada por el parámetro de fuerza para la rotura) para procesos de revestimiento por extrusión.

10 Se describen resinas de revestimiento por extrusión y otras de LDPE en las siguientes referencias: documentos de las patentes US2007/0225445, EP2123707A1, WO 2011/075465, WO 2005/023912 y WO 2013/078018. Sin embargo, estas resinas clásicas no proporcionan las ventajas que resultan de las resinas de mayor densidad, tal como una disminución en la transmisión de vapor de agua y un coeficiente de rozamiento mejorado. Continúa existiendo la necesidad de composiciones de resinas de LDPE con densidades más altas y buena resistencia en estado fundido para procesos de revestimiento por extrusión. También se necesitan tales composiciones que tengan una disminución en la transmisión de vapor de agua y un coeficiente de rozamiento mejorado. Hay también una necesidad adicional de tales composiciones que comprenden solo componentes poliméricos de LDPE de alta presión para conseguir un buen equilibrio de adhesión y para disminuir la deslaminación o separación polímero-sustrato. Estas necesidades y otras se han satisfecho con la siguiente invención.

**Compendio de la invención**

La invención proporciona una composición que comprende un primer polímero a base de etileno formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor de tipo autoclave y un segundo polímero a base de etileno, formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor de tipo autoclave, de modo que tal composición tiene las propiedades siguientes:

A) Un índice de fluidez (I2) de 2,5 a 10 g/10 min;

B) Una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>; y

30 en la que el segundo polímero está presente en una cantidad de 5 a 95 por ciento en peso, respecto de la suma de los pesos del primer y del segundo polímero; y

en la que la densidad del segundo polímero es mayor que la densidad del primer polímero y

en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez I2 mayor de 2,5 g/10 min.

**Descripción detallada**

35 Se han descubierto nuevas composiciones de polímeros a base de etileno que tienen un óptimo equilibrio de densidad, resistencia en estado fundido, procesado y rendimiento en su uso final, incluyendo la tasa de transmisión de vapor de agua y el coeficiente de rozamiento, en revestimientos mediante extrusión.

40 Tal y como se ha tratado previamente, la invención proporciona una composición que comprende un primer polímero a base de etileno formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor autoclave y un segundo polímero a base de etileno, formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor de tipo autoclave, de modo que tal composición tiene las propiedades siguientes:

A) Un índice de fluidez (I2) de 2,5 a 10 g/10 min;

B) Una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>; y

45 en la que el segundo polímero está presente en una cantidad de 5 a 95 por ciento en peso, respecto de la suma de los pesos del primer y del segundo polímero; y

en la que la densidad del segundo polímero es mayor que la densidad del primer polímero y

en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez I2 mayor de 2,5 g/10 min.

50 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

## ES 2 660 673 T3

El primer polímero puede cumplir la siguiente relación:

$M_w(\text{abs}) > A + B(I_2)$ , donde  $A = 270.000 \text{ g/mol}$  y  $B = - 8.000 \text{ (g/mol)(dg/min)}$ .

En una realización, la densidad del segundo polímero es mayor de o igual a  $0,9245 \text{ g/cm}^3$ , además igual a o mayor de  $0,925 \text{ g/cm}^3$ , además igual a o mayor de  $0,926 \text{ g/cm}^3$ .

- 5 El segundo polímero puede tener una densidad mayor de  $0,926 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fluidez ( $I_2$ ) mayor de  $2,6 \text{ dg/min}$  y un  $M_w(\text{abs})$  mayor de  $120.000 \text{ g/mol}$ , más aún mayor de  $130.000 \text{ g/mol}$  y además mayor de  $140.000 \text{ g/mol}$ .

El segundo polímero puede tener una densidad mayor de  $0,926 \text{ g/cm}^3$ , un índice de fluidez ( $I_2$ ) mayor de  $3,0 \text{ dg/min}$  y un  $M_w(\text{abs})$  mayor de  $150.000 \text{ g/mol}$ .

- 10 En una realización, el primer polímero tiene un intervalo de índice de fluidez ( $I_2$ ) de  $2,7$  a  $10 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $2,8$  a  $10 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $3,0$  a  $10 \text{ g/10 min}$ .

En una realización, el segundo polímero tiene una densidad de  $0,923$  a  $0,932 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,924$  a  $0,932 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,924$  a  $0,932 \text{ g/cm}^3$ .

En una realización, el segundo polímero tiene una densidad de  $0,9245$  a  $0,9320 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,9245$  a  $0,9310 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,9245$  a  $0,9320 \text{ g/cm}^3$ .

- 15 En una realización, la composición tiene una densidad de  $0,922$  a  $0,935 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,924$  a  $0,935 \text{ g/cm}^3$ .

En una realización, la composición tiene una densidad de  $0,924$  a  $0,930 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente de  $0,924$  a  $0,928 \text{ g/cm}^3$ .

- 20 En una realización, la composición tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de  $2,5$  a  $10 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $3$  a  $10 \text{ g/10 min}$ .

En una realización, la composición tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de  $2,5$  a  $8 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $3$  a  $7 \text{ g/10 min}$ .

En una realización, el segundo polímero está presente en una cantidad de  $8$  a  $92$  por ciento en peso, adicionalmente de  $10$  a  $90$  por ciento en peso, respecto de la suma de los pesos del primer polímero y del segundo polímero.

- 25 El primer polímero y el segundo polímero tienen, cada uno de ellos de forma independiente, un valor de  $G'$  mayor de  $85 \text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$ , adicionalmente mayor de  $87 \text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$ .

El primer polímero y el segundo polímero tienen, cada uno de ellos de forma independiente, un valor de  $G'$  mayor de  $90 \text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$ , adicionalmente mayor de  $95 \text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$ .

El primer polímero puede tener un valor de  $G'$  mayor de  $110 \text{ Pa}$  a  $170^\circ\text{C}$ .

- 30 El segundo polímero puede tener un valor  $G'$  mayor de  $90 \text{ Pa}$ , un índice de fluidez ( $I_2$ ) mayor de  $3,0 \text{ g/10 min}$  y una densidad mayor de  $0,925 \text{ g/cm}^3$ .

En una realización, la diferencia entre la densidad del segundo polímero y la densidad del primer polímero es igual a o mayor de  $0,006 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente igual a o mayor de  $0,008 \text{ g/cm}^3$ , adicionalmente igual a o mayor de  $0,010 \text{ g/cm}^3$ .

- 35 En una realización, la proporción entre la densidad del segundo polímero y la densidad del primer polímero es igual a o mayor de  $1,006$ , adicionalmente igual a o mayor de  $1,008$ , adicionalmente igual a o mayor de  $1,010$ .

En una realización, el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) de  $2,6$  a  $7 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $3,0$  a  $7 \text{ g/10 min}$ , adicionalmente de  $3,5$  a  $6,5 \text{ g/10 min}$ .

En una realización, el primer polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.

- 40 En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.

En una realización, la composición tiene un valor de fuerza de rotura ( $F_r$ , por sus siglas en inglés) igual a o mayor de  $18 \text{ cN}$  (a  $150^\circ\text{C}$ ), adicionalmente igual a o mayor de  $19 \text{ cN}$  (a  $150^\circ\text{C}$ ).

En una realización, la composición tiene un valor de estricción (o "neck-in") igual a o menor de  $200 \text{ mm}$ , adicionalmente igual a o menor de  $180 \text{ mm}$ , igual a o menor de  $160 \text{ mm}$  a una temperatura establecida de  $290^\circ\text{C}$ , con un peso de revestimiento de  $25 \text{ g/m}^2$  y una velocidad de línea de  $300 \text{ mm/min}$ .

- 45

En una realización, el grado de estiramiento del fundido durante el procesado (o valor “draw-down”) es igual a o mayor de 300 m/min, adicionalmente igual a o mayor de 320 m/mm, adicionalmente igual a o mayor de 340 m/min a una temperatura establecida de 290°C.

5 El grado de estiramiento durante el procesado (“draw-down”) se define como la máxima velocidad de línea que se puede conseguir antes de que se rompa el entramado o de que aparezcan defectos en la red o de que se produzcan incoherencias o defectos en los bordes, cuando se aumenta la velocidad de línea a una producción constante de polímero. El nivel de producción constante del polímero se fija con un peso de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>, funcionando a una velocidad de línea de 100 m/min. El valor de estricción (o “neck-in”) es la diferencia entre la anchura final del entramado y la anchura de la boquilla a una velocidad de línea fijada.

10 La invención proporciona también un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la invención.

En una realización, el artículo se escoge entre revestimientos, películas, espumas, laminados, fibras o cintas.

En una realización, el artículo es un revestimiento obtenido por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

15 La invención proporciona también un método para formar una composición de la invención, que comprende mezclar el primer polímero a base de etileno y el segundo polímero a base de etileno.

Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describen en este documento.

20 El primer polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describen en este documento.

El segundo polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describen en este documento.

Un artículo de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describen en este documento.

25 Un método de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tales como se describen en este documento.

30 Se ha descubierto que la composición de la invención proporciona excelentes revestimientos mediante extrusión, con propiedades de estricción y de grado de estiramiento mejoradas. Los revestimientos obtenidos mediante extrusión, y especialmente los revestimientos monocapa (de una sola capa) sobre sustratos a base de papel o de cartón, o los laminados con una superficie a base de papel o cartón, obtenidos utilizando una composición de la invención, descritos en este documento, se pueden usar en aplicaciones de envasado, y generalmente en laminados para envasado de alimentos y para envasados industriales. También se ha descubierto que las composiciones de la invención ofrecen protección a los sustratos de papel y cartón, así como a ciertos alimentos perecederos, ya que  
35 tales composiciones mantienen las propiedades físicas del papel proporcionando una barrera mejorada frente a la humedad. Se sabe que la humedad afecta, en general, a las propiedades del papel y el cartón. Además, las composiciones de la invención proporcionan una buena capacidad de sellado mediante el calor y una buena resistencia mecánica, ambas necesarias para formar laminados estables de base de papel, que se pueden procesar en equipos de envasado estándar, sin que se deslaminen o se rasguen.

#### *Aditivos*

40 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Entre los aditivos adecuados se incluyen los siguientes, aunque las posibilidades no se limitan a ellos: estabilizantes; rellenos o cargas, como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, hilos de nailon o de poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas y así sucesivamente; agentes adherentes y extensores de  
45 aceites, incluyendo aceites parafínicos o nafténicos.

#### **Definiciones**

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los métodos de ensayo son los habituales en la fecha de presentación de esta descripción.

50 El término “composición”, tal y como se usa en este documento, se refiere a una mezcla de materiales los cuales comprende la composición, así como a productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

5 Las expresiones “mezcla” o “mezcla de polímeros”, tal como se usan, se refieren a una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (fases no separadas a nivel molecular). Una mezcla puede estar separada en fases o no. Una mezcla puede contener, o no, una o más configuraciones de dominios, tal como se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mediante la mezcla física de dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, mezclando las resinas en estado fundido o preparando un compuesto) o a nivel micro (por ejemplo, formando de manera simultánea dos o más polímeros dentro del mismo reactor).

10 El término “polímero” se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o de diferente tipo. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca los términos homopolímero (que se refiere a los polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, sabiendo que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero) e “interpolímero”, tal como se define más adelante. Se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en o dentro de un polímero.

15 El término “interpolímero” se refiere a los polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye los copolímeros (que son los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

20 La expresión “polímero a base de etileno” o “polímero de etileno” se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado respecto del peso del polímero y que, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión “interpolímero a base de etileno” o “interpolímero de etileno” se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado respecto del peso del interpolímero y que, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

25 La expresión “copolímero a base de etileno” o “copolímero de etileno” se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado respecto del peso del copolímero y solo un comonómero (por lo tanto, solamente dos tipos de monómeros).

Las expresiones “productos de base de autoclave”, “resinas de base de autoclave” o “polímeros de base de autoclave”, tal como se usan en este documento, se refieren a polímeros, o a productos de polímeros, preparados en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor de tipo autoclave.

30 La frase “procedimiento de polimerización mediante radicales libres, a alta presión”, tal como se usa en este documento, se refiere a una polimerización iniciada mediante radicales libres llevada a cabo a una presión elevada de al menos 100 MPa (1000 bar).

35 Los términos “que comprende”, “que tiene”, “que incluye” y sus derivados no se pretende que excluyan la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya esté el mismo o no descrito de manera específica. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, ya sea de tipo polimérico o de cualquier otro, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier lista sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para su funcionamiento. La expresión “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente listado o definido.

#### 40 **Métodos de ensayo**

45 Densidad: Las muestras para las medidas de densidad se preparan de acuerdo con el método ASTM D 1928. Las muestras de polímero se prensan a 190°C y 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos y luego a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las medidas se realizan antes de que pase una hora desde el prensado de las muestras, utilizando el estándar ASTM D792, método B.

Índice de fluidez: El índice de fluidez,  $I_2$  o  $I2$ , (en gramos /10 minutos o en dg/min) se mide de acuerdo con el método ASTM D 1238, condición 190°C / 2,16 kg. El índice  $I_{10}$  o  $I10$  se mide con el estándar ASTM D 1238, condición 190°C / 10 kg.

50 Método GPC: cromatografía de permeación en gel de detector triple (TDGPC, por sus siglas en inglés) para  $M_w(abs)$ :

Se realizó un análisis de cromatografía de permeación en gel de detector triple a alta temperatura en un equipo ALLIANCE GPCV2000 (Waters Corporation), a 145°C. El caudal en el GPC era de 1 ml/min. El volumen de inyección fue de 218,5  $\mu$ l. El conjunto de columnas consistía en cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20  $\mu$ m; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Limited).

La detección se realizó utilizando un detector IR4 de PolymerChAR, equipado con un sensor CH; un detector Wyatt Technology Dawn DSP MALS (de Wyatt Technology Corporation, Santa Bárbara, California, Estados Unidos de América), equipado con un láser de ion de argón de 30 mW funcionando a  $\lambda = 488 \text{ nm}$ ; y un detector de viscosidad de tres capilares Waters. El detector MALS se calibró midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB (triclorobenceno). La normalización de los fotodiodos se realizó inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de 32.100 g/mol y de polidispersividad (MWD, distribución de pesos moleculares) de 1,11. El polietileno de alta densidad SRM 1483 se obtuvo en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (Gaithersburg, Maryland, Estados Unidos). Se empleó un incremento del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ) de -0,104 ml/mg, para polietileno en TCB.

- 5  
10 Se realizó la calibración GPC habitual con 20 estándares de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares (Polymer Laboratories Limited), con pesos moleculares en el intervalo de 580 a 7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares pico estándar del poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación:

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

- 15 con  $A = 0,39$  y  $B = 1$ . El valor de A se determinó usando un homopolímero de polietileno lineal de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) con  $M_w$  de 115.000 g/mol. El material de referencia HDPE se usó también para calibrar el detector de IR y el viscosímetro, suponiendo una recuperación de masa de 100 % y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

- 20 Como disolvente para la preparación de muestras, así como para el experimento de cromatografía de permeación en gel de detector triple, se usó 1,2,4-triclorobenceno destilado de calidad "Baker Analyzed" (J. T. Baker, Deventer, Países Bajos), que contenía 200 ppm de 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania).

- 25 Se prepararon disoluciones de LDPE (polietileno de baja densidad, por sus siglas en inglés) disolviendo las muestras bajo agitación suave durante tres horas a 160°C. Los estándares de PS se disolvieron en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de las muestras para el experimento de cromatografía de permeación en gel de detector triple fue de 1,5 mg/ml y las concentraciones de poliestireno eran de 0,2 mg/ml.

Un detector MALS (detector de dispersión de luz multiangular, por sus siglas en inglés) mide la señal dispersada por polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión  $\theta$ . La ecuación básica para la dispersión de la luz se puede escribir como sigue (a partir de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem., 75, 4279 (2003)):

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} Rg^2 \text{sen}^2 \left( \frac{\theta}{2} \right)}$$

- 30 donde  $R_\theta$  es el exceso de relación Rayleigh, K es una constante óptica, la cual, entre otras cosas, depende del incremento específico del índice de refracción ( $dn/dc$ ), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, Rg es el radio de giro y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y del radio de giro a partir de los datos de dispersión de luz requieren la extrapolación a ángulo cero (véase también P. J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se realiza representando  $(Kc/R_\theta)^{1/2}$  en función de  $\text{sen}^2(\theta/2)$  en la denominada gráfica Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con las ordenadas y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva. Se supone que el segundo coeficiente del virial se puede despreciar. Los datos de la viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales de viscosidad y concentración del detector tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada tramo de la elución.

- 35  
40 Para recoger las señales del detector de infrarrojo, del viscosímetro y del detector MALS y para llevar a cabo los cálculos, se empleó el programa ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.).

- Los pesos moleculares calculados, esto es, los valores de  $M_w(\text{abs})$  y las distribuciones de pesos moleculares (es decir,  $M_w(\text{abs})/M_n(\text{abs})$ ) se obtuvieron usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los estándares de polietileno mencionados y de un coeficiente de concentración del índice de refracción,  $dn/dc$ , de 0,104. Generalmente la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz deberían determinarse a partir de un estándar lineal con un peso molecular por encima de aproximadamente 50.000 Dalton. La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo utilizando los métodos descritos por el fabricante o, de forma alternativa, utilizando los valores publicados de estándares lineales adecuados, tales como los materiales de referencia estándar (SRM, por sus siglas en inglés) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo bastante bajas como para no tener en cuenta los efectos del segundo coeficiente del virial (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

En forma de ecuación, los parámetros se determinan como sigue. La integración numérica a partir de la tabla de "log M" y "dw/dlogM" se realiza típicamente mediante la regla trapezoidal:

$$Mw(abs) = \int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d \log M} d \log M,$$

$$Mn(abs) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} M \frac{dw}{d \log M} d \log M} \text{ y}$$

$$w = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dw}{d \log M} d \log M.$$

G' reológico

5 La muestra usada en la medida de G' se preparó a partir de una placa moldeada por compresión. Se colocó una pieza de lámina de aluminio sobre una placa base y se colocó una plantilla o molde sobre la parte superior de la placa base. Se pusieron aproximadamente 12 gramos de resina en el molde y se colocó una segunda pieza de lámina de aluminio sobre la resina y el molde. Una segunda placa base se colocó a continuación encima de la lámina de aluminio. El conjunto completo se colocó dentro de una prensa de moldeo por compresión, que se hizo funcionar en las condiciones siguientes: 3 minutos a 150°C, a una presión de 1 MPa (10 bar), seguidos de 1 minuto a 150°C a 15 MPA (150 bar), seguidos de un “enfriamiento de 1,5 minutos” hasta temperatura ambiente, a 15 MPA (150 bar). Se sacó un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El espesor de este disco era de aproximadamente 2,0 mm.

15 La medida reológica para determinar G' se hizo en un medio ambiente de nitrógeno, a 170°C y a una tensión del 10 %. El disco sacado se colocó entre dos placas paralelas de 25 mm de diámetro situadas en un horno reométrico ARES-1 (Rheometrics SC), el cual se precalentó, durante al menos 30 minutos, a 170°C y el espacio entre las placas paralelas de 25 mm se redujo lentamente hasta 1,65 mm. Se dejó que la muestra permaneciera en esas condiciones durante exactamente 5 minutos. A continuación, se abrió el horno, se recortó cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del bloque de las placas y se cerró el horno. Se midieron los módulos de almacenamiento y de pérdida de la muestra mediante un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud, según un barrido de frecuencias decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se podía obtener un valor de G" más bajo de 500 MPA a 0,1 rad/s) o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencias, se usaron 10 puntos (espaciados logarítmicamente) por factor de diez de frecuencias.

25 Los datos se representaron en una escala doblemente logarítmica: (G' (eje Y) frente a G" (eje X)). La escala del eje Y cubría el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubría el intervalo de 100 a 1000 Pa. Para seleccionar los datos en la zona en la que G" estaba entre 200 y 800 Pa (o usar al menos 4 puntos de datos) se empleó el programa Orchestrator, para el programa A. Los datos se ajustaron a un modelo polinómico logarítmico, utilizando la ecuación de ajuste  $Y = C1 + C2 \ln(x)$ . Se determinó G' mediante interpolación, a G" igual a 500 Pa, usando el programa Orchestrator.

30 Para el programa B, los datos se interpolaron usando el algoritmo de interpolación mediante “splines” o curvas diferenciables definidas en porciones mediante polinomios, con ajustes polinómicos por partes de tercer orden. El algoritmo se describe en detalle en la publicación de Hiroshi Akima: “A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures”, (“Un nuevo método de interpolación y ajuste de curvas suave basado en procedimientos locales”) J. ACM 17(4) 589-602 (1970).

35 Fuerza de rotura (Fr) y velocidad de rotura (Vr)

40 Se realizaron medidas de resistencia en estado fundido con el equipo Gottfert Rheotens 71.97 en combinación con el extrusor Gottfert ALR-MBR 71.92. Después de arrancar el equipo y alcanzar la temperatura establecida de 150°C, se llenó la tolva limpiada previamente con la resina a medir. Se purgó el sistema durante 30 minutos a la producción deseada, antes de realizar las medidas con el rheotens. Después de un período de tiempo de equilibrado de 30 minutos, se puso a cero el rheotens y se realizó una calibración de fuerza con un peso de 2 N. A continuación, la hebra de polímero se guio a través de las ruedas superiores y se redujo la velocidad de las ruedas, o se aumentó, para obtener un nivel de fuerza cero, cuando la hebra estaba tocando el suelo. Se empezó entonces el experimento, aumentando la velocidad, hasta que se observó la rotura. Los valores de Fr y Vr son el promedio de al menos cinco medidas de rheotens y representan los valores de la fuerza y la velocidad justo antes de la rotura.

45 Las temperaturas en el tambor y en la bomba de engranajes eran de 150°C para todas las zonas. La relación longitud a diámetro de la boquilla, “L/D” era de 30 mm / 2,5 mm. El ángulo de entrada de la boquilla era de 30°. El extrusor se hizo funcionar a 31,5 rpm y a una producción de 610 g/hora. Las ruedas del Rheotens eran planas con un espacio de 0,4 mm. La longitud de la línea de giro era de 100 mm y la aceleración, de 24 mm/s<sup>2</sup>.

Experimental

50 A. Polímeros a base de etileno

LDPE PG 7008 (resina de base de autoclave) con una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (I2) de 7,3 g/10 min; disponible en The Dow Chemical Company. Esta resina tiene un Mw(abs) de 239.000 g/mol (Mw(abs) > A + B(I2) = 211.600 g/mol, donde A =270.000 g/mol y B = - 8000 (g/mol)(dg/min).

5 LDPE XZ89139.00 (resina de base de autoclave) con una densidad de 0,928 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (I2) de 4 - 5 g/10 min; disponible en The Dow Chemical Company. Esta resina tiene un Mw(abs) de 177.000 g/mol (para una descripción de esta resina, véase *13th TAPPI European PLACE Conference – 30 mayo a 1 de junio en Bregenz, Austria: "PE Extrusion Coating Resin Design Tools", por C. Zuercher et al., pp 1-22).*

10 LDPE PG 7004 (resina de base de autoclave) con una densidad de 0,922 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (I2) de aproximadamente 4 g/10 min; disponible en The Dow Chemical Company. Esta resina tiene un Mw(abs) de 259.000 g/mol (Mw(abs) > A + B(I2) = 238.800 g/mol, donde A =270.000 g/mol y B = - 8000 (g/mol)(dg/min).

LDPE 421E (resina de base de autoclave) con una densidad de 0,929 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez (I2) de aproximadamente 3 g/10 min; disponible en The Dow Chemical Company. Esta resina tiene un Mw(abs) de 121.000 g/mol.

**B. Preparación representativa de composiciones de la invención (ejemplos 1-6)**

15 Los componentes de la mezcla se mezclaron para los ensayos reológicos alimentándolos en forma de gránulos a un extrusor de husillos gemelos, co-rotativos, APV Baker MP19 – 40 TC (máquina número NEF20008 701/1); diámetro del husillo 19 mm, L/D 2,1; con configuración de husillo: 12 D husillo de alimentación / 4 x 0,25 D paleta -1°C (30 °F) (bloque) / 5 x 0,25 D paleta 16°C (60 °F) / 5 x 0,25 D paleta 32°C (90 °F) / 4D husillo de alimentación / 3D elemento neutro / 4D husillo de alimentación / 5 x 0,25 D paleta -1°C (30 °F) / 2,5D husillo de alimentación / 5 x 0,25 D paleta 16°C (60 °F) / 7D husillo de alimentación / 1,5D husillo de alimentación de descarga. La mezcla se realizó en  
20 condiciones suaves, con el fin de evitar cambios en la estructura molecular. La temperatura de la zona 1 del cilindro era de 160°C. La temperatura del cilindro, en cada una de las zonas 2 a 7, era de 170°C. La temperatura del molde era de 170°C. La temperatura medida del fundido era de 176°C. La velocidad de funcionamiento era de 200 rpm y el caudal másico de salida (producción), 2,9 kg/hora. La operación se realizó bajo purga de nitrógeno. Los compuestos se granularon una vez que salían del extrusor. Los componentes puros fueron extruidos APV y granulados utilizando las mismas condiciones.

Las otras propiedades (no reológicas) se determinaron sobre los revestimientos y las películas preparadas a partir de la etapa de extrusión, como se explica en la sección sobre la formación de revestimientos y la formación de películas.

30 Las propiedades de las composiciones de la invención (ejemplos 1 – 6) y de las composiciones para comparación (ejemplos A – D) se muestran en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Propiedades de las composiciones (los porcentajes son en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	G' (Pa) (170°C)	Fr (N) (150°C)	Vr (mm/s) (150°C)
A	100 % PG7008	7,3	0,918	120	0,194	932
1	75 % PG7008 – 25 % XZ89139.00	6,2	0,921*	115	0,197	937
2	50 % PG7008 – 50 % XZ89139.00	5,4	0,923*	110	0,197	870
3	25 % PG7008 – 75 % XZ89139.00	4,7	0,926*	104	0,198	868
B	100 % XZ89139.00	4,04	0,928	98	0,194	862

\*Densidades calculadas utilizando la regla de la mezcla: 1/densidad = peso1/densidad1 + peso2/densidad2, donde peso<sub>i</sub> (i = 1 o 2) es la fracción en peso de cada componente

Tabla 2. Propiedades de las composiciones (los porcentajes son en peso)

Ejemplo	Polímeros	I2 (dg/min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	G' (Pa) (170°C)	Fr (N) (150°C)	Vr (mm/s) (150°C)
C	100 % PG7004	3,9	0,922	131	0,219	802
1	75 % PG7004 – 25 % 421E	3,6	0,9234*	120	0,214	817
2	50 % PG7004 – 50 % 421E	3,4	0,9259*	109	0,210	828
3	25 % PG7004 – 75 % 421E	3,1	0,9276*	100	0,203	834
D	100 % 421E	2,8	0,929	90	0,194	881

\*Densidades calculadas utilizando la regla de la mezcla:  $1/\text{densidad} = \text{peso1}/\text{densidad1} + \text{peso2}/\text{densidad2}$ , donde  $\text{pesoi}$  ( $i = 1$  o  $2$ ) es la fracción en peso de cada componente

### 5 C. Revestimientos para extrusión y películas monocapa

#### Revestimientos

Se realizaron revestimientos por extrusión de monocapas a las siguientes temperaturas de consigna: cilindro de extrusión: 200 / 250 / 280 / 320 / 320 / 320°C; brida / adaptador / tubería: 320°C (6 zonas); y boquilla: 320°C x 10 zonas.

- 10 La extrusión se películas planas monocapa se realizó a las siguientes temperaturas de consigna: cilindro de extrusión: 200 / 250 / 280 / 290 / 290 / 290°C; brida / adaptador / tubería: 290°C (6 zonas); y boquilla: 290°C x 10 zonas. Se procesaron las películas según la configuración de revestimiento por extrusión que se describe más adelante, sin alimentación de un sustrato de papel. Se obtuvieron películas planas de un peso de 25 g/m<sup>2</sup> a una velocidad del laminador de 100 m/min.
- 15 Las composiciones experimentales (véase tabla 1) se extrudieron en un husillo de 8,9 cm de diámetro (3,5 pulgadas), con una proporción longitud a diámetro (L/D) de 32, sobre papel kraft de 70 g/m<sup>2</sup> (solo los revestimientos), en una cantidad (peso del revestimiento) de 25 g/m<sup>2</sup>. Se registraron la presión y la temperatura del fundido con termopares colocados en el adaptador. El fundido se distribuyó a través de una boquilla para reducción de perlas de borde flexible Davis Standard / Er-We-Pa, serie 510A, ajustada nominalmente a un espacio de boquilla de 0,6 mm. El estiramiento del fundido y la aplicación del fundido verticalmente sobre el sustrato móvil se realizó a una distancia en aire de 250 mm y a una distancia de compensación de 15 mm, hacia el rodillo de presión. El fundido se aplicó sobre el sustrato móvil en el punto de contacto del laminador del cilindro prensador, con una capa superficial de caucho en contacto con el cilindro de refrigerado "enfriado con agua" con un acabado superficial mate y mantenido a una temperatura de 15°C a 20°C. La distancia en aire se definió como la distancia vertical entre el
- 20 borde de la boquilla y el punto de contacto del laminador. La distancia de compensación se definió como la compensación horizontal de la posición del borde de la boquilla respecto del punto de contacto con el rodillo prensador. Antes de la extrusión, se prepararon muestras en seco utilizando una unidad de mezclado gravimétrico Maguire WSB-240T (a temperatura ambiente), que permitía porcentajes en peso controlados de los respectivos componentes de la mezcla.
- 25
- 30 Se usaron diversas velocidades de línea fijadas (100 m/min y 300 m/min) para determinar el valor de estricción, a pesos de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup> y 25 g/m<sup>2</sup>. El grado de estiramiento durante el procesado se define como la máxima velocidad de línea que se puede conseguir antes de que se rompa el entramado o de que aparezcan defectos en la red o de que se produzcan incoherencias o defectos en los bordes, cuando se aumenta la velocidad de línea a una producción constante de polímero. El nivel constante de producción de polímero se establece mediante un peso de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup> funcionando a una velocidad de línea de 100 m/min. El valor de estricción es la diferencia entre la anchura final del entramado y la anchura de la boquilla a una velocidad de línea fijada. Son muy deseables tanto valores de estricción más bajos como valores más altos del grado de estiramiento. Un valor de estricción más bajo indica una mejor estabilidad dimensional del entramado, lo cual, a su vez, proporciona un mejor control del revestimiento sobre el sustrato. Valores mayores de grado de estiramiento indican una capacidad mayor para aumentar la velocidad de línea, lo cual, a su vez, proporciona una mayor productividad.
- 35
- 40 Las propiedades de procesado de los revestimientos por extrusión se muestran en la tabla 3. Las propiedades de procesado de las películas se muestran en la tabla 4.

Tabla 3: Características de procesamiento de los revestimientos por extrusión de las composiciones

Ejemplo	Polímeros	Valor de estricción: 25 g/m <sup>2</sup> a 320°C; 100 m/min (mm)	Valor de estricción: 25 g/m <sup>2</sup> a 320°C; 300 m/min (mm)	Valor de estricción: 15 g/m <sup>2</sup> a 320°C; 100 m/min (mm)	Grado de estiramiento durante el procesado 320°C (m/min)*
A	100 % PG7008	111	96	84	344
1	PG7008 – XZ89139.00 (75 : 25)	129	107	101	342
2	PG7008 – XZ89139.00 (50 : 50)	150	121	118	351
3	PG7008 – XZ89139.00 (25 : 75)	204	152	160	500
B	100 % XZ89139.00	304	304	252	600

\*Empezando a un peso de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>.

Tabla 4: Características de procesamiento de las películas (monocapa) de las composiciones

Ejemplo	Polímeros	Valor de estricción: 25 g/m <sup>2</sup> a 290°C; 100 m/min (mm)
A	PG7008	88
1	PG7008 –XZ89139.00 (75 : 25)	105
2	PG7008 –XZ89139.00 (50 : 50)	121
3	PG7008 –XZ89139.00 (25 : 75)	145
B	XZ89139.00	195

5 \*Aceleración a partir de un peso de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>.

Las propiedades de los revestimientos finales se muestran en la tabla 5 y las propiedades de las películas finales se muestran en la tabla 6.

10 La transmisión de vapor de agua de papel revestido con 25 g/m<sup>2</sup> se midió de acuerdo con el método ASTM E-398, bajo las condiciones de ensayo de temperatura = 38°C, humedad relativa del 90 %, con la cara del sustrato frente al vapor.

El coeficiente dinámico de fricción (COF) se midió de acuerdo con el método ISO 8295. La fricción se midió para el caso de revestimiento contra revestimiento.

15 El método de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), de acuerdo con el estándar ISO 11357-1 edición 2009, se aplicó a muestras de películas. Siguiendo el acondicionamiento previsto de las muestras, los picos de cristalización a las temperaturas Tc1 y Tc2, en grados centígrados, se establecieron durante el ciclo de

enfriamiento y los picos de fusión, a la temperatura Tf, en grados centígrados y el porcentaje de fracción cristalina se establecieron tomando como base el segundo ciclo de calentamiento. Los ciclos de medida detallados siguen el procedimiento siguiente:

- Acondicionamiento de la muestra a – 30°C durante 5 minutos;
- 5 - Primer ciclo de calentamiento de – 30 ° C a 170°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto;
- Mantenimiento de la muestra a 170°C durante 5 minutos;
- Ciclo de enfriamiento de 170°C a – 30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto;
- Segundo ciclo de calentamiento de – 30 ° C a 170°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

Tabla 5: Propiedades de los revestimientos de 25 g/m<sup>2</sup> sobre papel kraft

Ejemplo	Polímeros	Tasa de transmisión de vapor de agua (revestimiento) (g/m <sup>2</sup> /día)	Coefficiente de fricción dinámico (revestimiento) (sin unidades)	Coefficiente de fricción estático (revestimiento) (sin unidades)
A	PG7008	24,3	0,312	0,287
1	PG7008 – XZ89139.00 (75 : 25)	22,7	0,311	0,289
2	PG7008 – XZ89139.00 (50 : 50)	20,9	0,247	0,242
3	PG7008 – XZ89139.00 (25 : 75)	16,8	0,242	0,234
B	XZ89139.00	15,3	0,213	0,219

10

Tabla 6: Propiedades de las películas planas

Ejemplo	Polímeros	DSC Tf (grados C)	DSC Tc1 (grados C)	DSC Tc2 (grados C)	Porcentaje de fracción cristalina (película) (%)
A	PG7008	106,8	94,8	57,5	42,8
1	PG7008 – XZ89139.00 (75 : 25)	110,9	98,2	59,6	47,6
2	PG7008 – XZ89139.00 (50 : 50)	113,2	101,3	62,2	49,4
3	PG7008 – XZ89139.00 (25 : 75)	114,3	102,7	64,2	51,4
B	XZ89139.00	114,9	104,1	66,3	53,6

Las composiciones de la invención tenían valores muy buenos de estricción y de grado de estiramiento durante el procesado. En lo que respecta al LDPE XZ89139.00, se mejoró notablemente el valor de estricción mezclándolo con LDPE PG7008, por ejemplo, en una relación de pesos 25/75. El grado de estiramiento de la composición se puede ajustar también variando la proporción de la mezcla. Como se ve en las composiciones de la invención, los valores de la tasa de transmisión de vapor de agua y de coeficientes de fricción disminuyen cuando se mezcla LDPE XZ89139 con LDPE PG7008, lo que representa una mejora en estas propiedades. Las composiciones de la invención tienen densidades suficientemente altas lo que da como resultado buenas propiedades de tasa de transmisión de vapor de agua y coeficientes de fricción. La proporción de la mezcla de los componentes de las composiciones de la invención se puede usar para conseguir un equilibrio entre la capacidad de procesado y las propiedades de uso final y ofrece combinaciones únicas de propiedades que no se pueden conseguir mediante los componentes de resinas individuales.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición que comprende un primer polímero a base de etileno formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor autoclave y un segundo polímero a base de etileno, formado mediante un procedimiento de polimerización por radicales libres, de alta presión, que comprende al menos un reactor de tipo autoclave, de modo que tal composición tiene las propiedades siguientes:
- A) Un índice de fluidez (I2) de 2,5 a 10 g/10 min;
- B) Una densidad de 0,920 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>; y
- 10 en la que el segundo polímero está presente en una cantidad de 5 a 95 por ciento en peso, respecto de la suma de los pesos del primer y del segundo polímero; y
- en la que la densidad del segundo polímero es mayor que la densidad del primer polímero y
- en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez I2 mayor de 2,5 g/10 min.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la densidad del segundo polímero es igual a o mayor de 0,9245 g/cm<sup>3</sup>.
- 15 3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el primer polímero tiene un índice de fluidez (I2) de 2,5 a 10 g/10 min.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I2) de 2,6 a 7 g/10 min.
- 20 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la diferencia entre la densidad del segundo polímero y la densidad del primer polímero es igual a o mayor de 0,006 g/cm<sup>3</sup>.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la proporción entre la densidad del segundo polímero y la densidad del primer polímero es igual a o mayor de 1,006.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el segundo polímero tiene una densidad de 0,923 a 0,932 g/cm<sup>3</sup>.
- 25 8. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
9. El artículo de la reivindicación 8, que es un revestimiento, una película, una espuma, un laminado, una fibra o una cinta.
- 30 10. Un método para formar la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende mezclar el primer polímero y el segundo polímero.