

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 993**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/16</b>	(2006.01)
<b>B29K 23/00</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/20</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B29C 55/02</b>	(2006.01)
<b>B29L 9/00</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)
<b>C08F 4/659</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/06</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2012 PCT/CN2012/078951**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14012250**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012 E 12881172 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2875073**

54 Título: **Una composición de polietileno de baja densidad lineal adecuada para una película moldeada por colada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.04.2018**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:  
**BENSASON, SELIM;  
DEMIRORS, MEHMET y  
YUN, XIAO B.**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 661 993 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Una composición de polietileno de baja densidad lineal adecuada para una película moldeada por colada

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a: una composición de polietileno de baja densidad lineal, adecuada para una película moldeada por colada; películas fabricadas a partir de la misma y dispositivos de empaque, que comprenden una o capas de dichas películas.

### Antecedentes de la invención

10 La utilización de composiciones de polietileno, tales como polietilenos de baja densidad y/o polietilenos de alta densidad lineales, en la fabricación de películas por lo general es conocida. Es posible emplear cualquier método convencional, tal como un proceso en fase gaseosa, un proceso en suspensión o un proceso en solución, para producir dichas composiciones de polietileno. Además, puede usarse cualquier proceso de extrusión convencional para películas moldeadas por colada, con el objeto de producir esta clase de películas.

15 El documento de patente WO-A-2011/002868 describe composiciones poliméricas basadas en etileno, que se caracterizan por una constante de distribución de comonomeros mayor que 45, las cuales son de utilidad para fabricar muchos artículos, en especial, incluidas las películas. Los polímeros se fabrican usando un complejo metálico de un arioxiéter polivalente.

20 El documento de patente WO-A-2012/061168 describe una composición selladora, un método para su producción, artículos fabricados a partir de ella y un método para elaborar estos artículos. La composición selladora comprende: (a) entre 70 y 99,5 % en peso de una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, sobre la base del peso total de la composición selladora, donde dicha composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que posee una constante de distribución de comonomeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 15 y 250, y una densidad comprendida en el intervalo de 0,875 a 0,963 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión comprendido en un intervalo de entre 0,2 y 20 g/10 minutos, y una frecuencia de ramificación de cadena larga comprendida en el intervalo de entre 0,02 y 3 ramas de cadena larga (LCB, *long chain branches*) por 1000C; (b) de 25 0,5 a 30 % en peso de una composición de interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina, donde dicha composición de interpolímeros de propileno/ $\alpha$ -olefina comprende un copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina o un terpolímero de propileno/etileno/buteno, donde dicho copolímero propileno/ $\alpha$ -olefina tiene una cristalinidad comprendida en el intervalo de entre 1 % en peso 30 % en peso, un calor de fusión comprendido en el intervalo de entre 2 Julios/gramo y 50 Joules/gramo y un punto de fusión por DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, calorimetría por barrido diferencial) comprendido en el intervalo de 25 °C a 110 °C.

30 Se han empleado diversas técnicas de polimerización utilizando distintos sistemas catalizadores para producir estas composiciones de polietileno, que resultan adecuadas para aplicaciones de producción de películas moldeadas por colada. Sin embargo, las composiciones de polietileno actualmente disponibles no cumplen con todas las propiedades deseadas para las películas.

35 Pese a las iniciativas de investigación en el desarrollo de composiciones de polietileno de baja densidad lineal que sean adecuadas para aplicaciones de producción de películas moldeadas por colada, todavía existe la necesidad de hallar una composición de polietileno de baja densidad lineal, que tenga propiedades mejoradas de la película.

### Sumario de la invención

40 La presente invención provee una composición de polietileno de baja densidad lineal, adecuada para una película moldeada por colada, películas fabricadas a partir de la misma y dispositivos de empaque que comprenden una o más capas de dichas películas.

45 En una realización, la presente invención provee una composición de polietileno de baja densidad lineal, adecuada para una película moldeada por colada, que consiste en una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina (LLDPE, *linear low density polyethylene*), que tiene una constante de distribución de comonomeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 40 y 150 (40 a 200), una insaturación de vinilo menor que 0,12 vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR, *zero shear viscosity ratio*) comprendida en el intervalo variable entre 1,5 y 4 (1,2 a 5); una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,915 y 0,925 (0,910 a 0,935) g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en un intervalo de entre 2 y 6 (1-10) g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de entre 2 y 3,5; y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes antiestática, realzadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, opacificantes, nucleadores, agentes auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes desluzantes, agentes de adhesividad, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de los malos olores, agentes antifúngicos y sus combinaciones.

55

En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una película moldeada por colada que consiste en una composición de polietileno de baja densidad lineal, que comprende una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, que tiene una constante de distribución de comonómeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 40 a 150 (40 a 200), una insaturación de vinilo menor que 0,15 vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) comprendida en el intervalo variable entre 1,5 a 4 (1,2 a 5); una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,915 y 0,925 (0,910 a 0,935) g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en un intervalo de entre 2 y 6 (1- 10) g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) comprendida en el intervalo de entre 2 y 3,5; y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes antiestática, realzadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, opacificantes, nucleadores, agentes auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, agentes de adhesividad, fire retardants, agentes antimicrobianos, agentes reductores de los malos olores, agentes antifúngicos, y sus combinaciones.

En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, una estructura multicapa, que comprende al menos una capa que consiste en la composición de polietileno de baja densidad lineal de la invención.

En una realización alternativa, la presente invención provee una película, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la película se estira al menos en una dirección.

En una realización alternativa, la presente invención provee una estructura multicapa, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la estructura multicapa se estira al menos en una dirección.

En una realización alternativa, la presente invención provee, asimismo, un dispositivo de empaque que comprende la película o la estructura multicapa, según cualquiera de las realizaciones precedentes.

En una realización alternativa, la presente invención provee un dispositivo de empaque, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que el dispositivo de empaque se utiliza como un dispositivo de empaque para productos alimenticios o como un dispositivo de empaque para productos no alimenticios.

En una realización alternativa, la presente invención provee una película o una estructura multicapa, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que la película o la estructura multicapa se utiliza como un producto para la higiene.

En una realización alternativa, la presente invención provee una película, según cualquiera de las realizaciones precedentes, excepto que con la película se forman cintas para usar en césped artificial o textiles tejidos.

### 30 Descripción detallada de la invención

La presente invención provee una composición de polietileno de baja densidad lineal, adecuada para una película moldeada por colada, películas fabricadas a partir de la misma y dispositivos de empaque que comprenden una o más capas de dichas películas.

La composición de polietileno de baja densidad lineal adecuada para una película moldeada por colada de acuerdo con la presente invención comprende una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, que tiene una constante de distribución de comonómeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 40 a 200, por ejemplo, de 40 a 150, una insaturación de vinilo menor que 0.12 vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) comprendida en el intervalo variable entre 1,2 y 5, por ejemplo, entre 1,5 y 4; una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,910 y 0,935, por ejemplo, entre 0,915 y 0,925, g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en un intervalo de entre 1 y 10, por ejemplo, entre 2 y 6, g/ 10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) comprendida en el intervalo de entre 2 y 3,5.

La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina (polietileno de baja densidad lineal (LLDPE)) comprende: (a) 100 % o menos, por ejemplo, al menos 70 %, o al menos 80 %, o al menos 90 %, en peso de las unidades derivadas del etileno; y (b) menos del 30 %, por ejemplo, menos del 25 % o menos del 20 % o menos del 10 %, en peso de las unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. La frase "composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina" se refiere a un polímero que contiene más del 50 % en mol de monómero de etileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina, por lo general, no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros  $\alpha$ -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono y, más preferiblemente, 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros ejemplares de  $\alpha$ -olefina incluyen, aunque no taxativamente: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El o los comonómeros de  $\alpha$ -olefina, por ejemplo, pueden seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o en la alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se caracteriza por tener una constante de distribución de comonómeros comprendida en el intervalo variable entre más de 40 y 200, por ejemplo, entre 40 y 150.

La composición polimérica basada en etileno se caracteriza por tener una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) comprendida en el intervalo de entre 1,2 y 5, por ejemplo, entre 1,5 y 4.

- 5 La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,910 y 0,935 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, entre 0,915 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,910; 0,915 o 0,918 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,925; 0,930; 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

- 10 La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una densidad comprendida en el intervalo de 0,910 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, de entre 0,915 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad puede variar desde un límite inferior de 0,910; 0,915, o 0,918 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,925; 0,930; 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) comprendida en el intervalo de entre 2,0 y 3,5. Por ejemplo, la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede variar desde un límite inferior de 2; 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5; 2,7; 2,9; 3,2 o 3,5.

- 15 La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en el intervalo de entre 1 y 10 g/10 minutos, por ejemplo, de entre 2 y 6 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión ( $I_2$ ) puede variar desde un límite inferior de 1, 2, o 2,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 6, 8, o 10 g /10 minutos.

La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una insaturación de vinilo menor que 0,15, por ejemplo, menor que 0,12, vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno.

- 20 La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene una frecuencia de ramificación de cadena larga comprendida en el intervalo de entre 0,02 y 3 ramas de cadena larga (LCB) per 1000C.

- 25 En una realización, la composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende 100 partes inclusive o menos, por ejemplo, menos de 10 partes, menos de 8 partes, menos de 5 partes, menos de 4 partes, menos de 1 parte, menos de 0,5 partes o menos de 0,1 parte, en peso de residuos del complejo metálico, remanentes de un sistema catalizador que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente por un millón de partes de la composición polimérica basada en etileno. Los residuos del complejo metálico que quedan del sistema catalizador que comprenden un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente en la composición polimérica basada en etileno pueden medirse por fluorescencia por rayos X (XRF, *x-ray fluorescence*), que se calibra contra estándares de referencia. Los gránulos de la resina polimérica pueden moldearse por compresión a una temperatura elevada, para formar placas que tengan un espesor cercano a 0,95 cm (3/8 de pulgada) para la medición por rayos X en un método preferido. A muy bajas concentraciones del complejo metálico, como por ejemplo, inferiores a 0,1 ppm, la ICP-AES (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente) sería un método adecuado para determinar los residuos del complejo metálico presentes en la composición polimérica basada en etileno.
- 30

- 35 La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina comprende uno o más aditivos. Tales aditivos se seleccionan del grupo que consiste en agentes antiestática, realzadores del color, colorantes, lubricantes, cargas tal como TiO<sub>2</sub> o CaCO<sub>3</sub>, opacificantes, nucleadores, agentes auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, agentes de adhesividad, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de los malos olores, agentes antifúngicos, y sus combinaciones. La composición polimérica basada en etileno puede contener entre 0,1 y 10 % en peso combinado de tales aditivos, sobre la base del peso de la composición polimérica basada en etileno, con inclusión de tales aditivos.
- 40

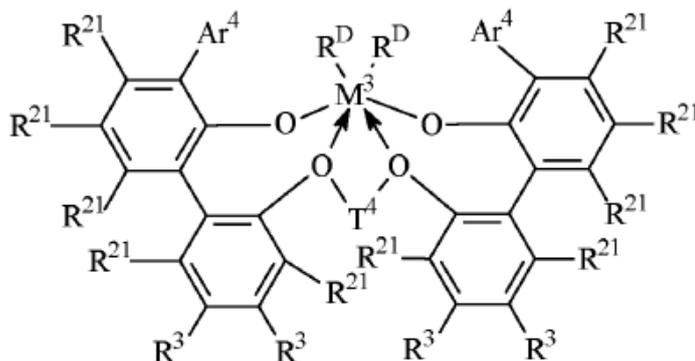
- 45 En una realización, la composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina puede combinarse con una composición de uno o más polietilenos de baja densidad (LDPE), por ejemplo, menos del 20 % en peso de la composición de LDPE, para formar una mezcla física.

En una realización, la composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina tiene un perfil de distribución de comonómeros que comprende una distribución monomodal o una distribución bimodal, en el intervalo de temperaturas de entre 35°C y 120 °C, con exclusión de la purga.

- 50 Es posible emplear cualquier proceso convencional de reacción de (co)polimerización de etileno, para producir la composición polimérica basada en etileno. Estos procesos convencionales de reacción de (co)polimerización de etileno incluyen, aunque no taxativamente, el proceso de polimerización en fase gaseosa, proceso de polimerización en fase en suspensión, proceso de polimerización en fase en solución, y sus combinaciones, utilizando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de fase gaseosa con lecho fluidificado, reactores de bucle, reactores con tanque agitado, reactores discontinuos en serie en paralelo y/o cualquiera de sus combinaciones.

- 55 En una realización, la composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina se prepara mediante un procedimiento que

- comprende las siguientes etapas: (a) polimerizar el etileno y, opcionalmente, uno o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de un primer catalizador, para formar un polímero basado en etileno semicristalino en un primer reactor o en una primera parte de un reactor multipartes; y (b) hacer reaccionar el etileno recién suministrado y, opcionalmente, una o más  $\alpha$ -olefinas, en presencia de un segundo catalizador, que comprende un catalizador organometálico, formando de esta manera una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina en al menos otro reactor o en una parte subsiguiente de un reactor multipartes, donde al menos uno de los sistemas catalizadores en la etapa (a) o (b) comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente correspondiente a la siguiente fórmula:



en la que  $M^3$  es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

- $Ar^4$  es, independientemente en cada caso, un grupo arilo  $C_{9-20}$  sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada caso, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo y arilo; y derivados halo-, trihidrocarbilsilil- y halohidrocarbilsilil-sustituidos de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al cual está adjunto;

- $T^4$  es, independientemente en cada caso, un grupo cicloalquilenilo, cicloalquenilenilo o alquilenilo  $C_{2-20}$ , o un derivado inertemente sustituido del mismo;

$R^{21}$ , es independientemente en cada caso, un grupo hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

- $R^3$  es independientemente en cada caso, hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos  $R^3$  en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo  $R^3$  y un grupo  $R^{21}$  en el mismo anillo de arileno o en otro diferente forman juntos un grupo ligando divalente, unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos de arileno diferentes entre sí y

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

- La composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina puede producirse mediante una polimerización en solución, de acuerdo con el siguiente procedimiento ejemplar.

- Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico comercial de alta pureza, con un intervalo de ebullición estrecho, que se vende con la marca Isopar E, de ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se provee en tubos presurizados, como un grado de alta pureza y no se purifica más. La corriente de material de alimentación monomérico del reactor (etileno) se presuriza mediante un compresor mecánico, a una presión que está por encima de la presión de reacción, aproximadamente a 5,25 MPa (750 psig). El material de alimentación constituido por el disolvente y el comonomero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo hasta una presión que supera la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Los componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente por lotes, a concentraciones especificadas de los componentes con disolvente purificado (Isopar E) y se presurizan hasta una presión que supera la presión de reacción, aproximadamente 5,25 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación para la reacción se miden con medidores de flujo de masa, controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados informáticos.

- El sistema de reactor de polimerización en solución continuo puede consistir en dos bucles completos líquidos, no adiabáticos, isotérmicos, circulantes y controlados independientemente, que operan en una configuración en serie. Cada reactor tiene el control independiente de todos los materiales de alimentación frescos componentes de disolventes, monómeros, comonomeros, hidrógeno y catalizador. El disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno combinados que se alimentan a cada reactor tiene un control independiente de la temperatura, que se mantiene en cualquier intervalo de entre 5 °C y 50 °C y, por lo general, en 40 °C, haciendo pasar la corriente de

alimentación a través de un intercambiador de calor. El material de alimentación de comonómeros fresco introducido en los reactores de polimerización pueden alinearse manualmente para agregar el comonómero en una de tres opciones: en el primer reactor, en el segundo reactor o en el disolvente común y luego repartirse entre los dos reactores proporcionalmente, según la división del material de alimentación del disolvente. El material de alimentación fresco total introducido en cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos lugares por reactor, en líneas generales con iguales volúmenes del reactor entre cada lugar de inyección. El material de alimentación fresco normalmente se controla con cada inyector que recibe la mitad del flujo de masa total de material de alimentación fresco. Los componentes catalizadores se inyectan en el reactor de polimerización, mediante picos inyectoros especialmente diseñados, y cada uno se inyecta por separado en el mismo lugar relativo en el reactor, sin tiempo de contacto previo con el reactor. El material de alimentación principal de componentes catalizadores se controla mediante un ordenador, para mantener la concentración de monómeros del reactor en un objetivo especificado. Los dos componentes cocatalizadores se introducen según las relaciones molares especificadas calculadas, en el componente catalizador principal. Inmediatamente después de cada lugar de inyección fresco (ya sea el material de alimentación o el catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos circulantes del reactor de polimerización con elementos de mezcla estáticos. Los contenidos de cada reactor se hacen circular de manera continua a través de los intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado refrigerante responsable de mantener un medio de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor se provee mediante una bomba con tornillo. El efluente proveniente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) sale del bucle del primer reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor en un objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. Cuando la corriente sale del reactor, se la pone en contacto con agente desactivador, por ejemplo, agua, para detener la reacción. Además, pueden añadirse diversos aditivos, tales como antioxidantes, en este punto. La corriente luego pasa por otro grupo de elementos de mezcla estáticos para dispersar de manera pareja el agente desactivador del catalizador y los aditivos.

Después de incorporar el aditivo, el efluente (que contiene el disolvente, el monómero, el comonómero, el hidrógeno, los componentes catalizadores y el polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente, como preparativo para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor punto de ebullición. La corriente luego ingresa en un sistema de separación y desvolatilización en dos etapas, en el que el polímero se elimina del disolvente, del hidrógeno y del monómero y comonómero sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de volver a ingresar al reactor. El material polimérico fundido separado y desvolatilizado se bombea a través de una matriz especialmente diseñada para una peletización subacuática, se corta en pelets sólidos y uniformes, se seca y se transfiere a una tolva.

#### Aplicaciones para uso final

Las composiciones de la invención son adecuadas para películas moldeadas por colada, es decir, películas extruidas desde una boquilla de extrusión plana, sobre un rodillo enfriado o un rodillo pinzado, opcionalmente, con una caja de vacío y/o una cuchilla aérea. Las composiciones de la invención pueden extruirse en forma pura o en mezclas con otros polímeros, aditivos y cargas. Las películas pueden ser películas monocapa o multi-capa coextruidas, obtenidas por diversos procesos de extrusión, a través de una sola boquilla o de varias. Las películas resultantes pueden usarse tal como están o se pueden laminar en otras películas o sustratos —por ejemplo, por laminación termoadhesiva o extrusión directa sobre un sustrato. Las películas y los laminados resultantes se pueden someter a otras operaciones de formación, tal como grabado, estiramiento, termoformación. Es posible aplicar tratamientos en las superficies, tales como tratamiento en corona; por otro lado, las películas pueden imprimirse.

En el proceso de extrusión de la película moldeada por colada, una película delgada se extruye a través de un corteo una hendidura sobre un rodillo giratorio, enfriado, altamente pulido, donde se temple de un lado. La velocidad del rodillo controla la tasa de estiramiento y el espesor final de la película. La película luego se envía a un segundo rodillo, para enfriar el otro lado. Por último, pasa por un sistema de rodillos y se la enrolla en una bobina.

En otra realización, dos o más películas delgadas se coextruyen a través de dos o más hendiduras sobre un rodillo giratorio, enfriado, altamente pulido; la película coextruida se temple de un lado. La velocidad del rodillo controla la tasa de estiramiento y el espesor de la película coextruida final. La película coextruida luego se envía a un segundo rodillo para enfriar el otro lado. Por último, pasa a través de un sistema de rodillos y se enrolla en una bobina.

El producto representado por la película moldeada por colada puede laminarse, además, en una o más capas, en una estructura multicapa. Las películas fabricadas con las composiciones de la invención exhiben buena procesabilidad en la extrusión y dan como resultado películas con excelentes propiedades ópticas (claridad, turbidez, brillo), propiedades de termosellado, baja cantidad de extraíbles con escaso sabor y olor y excelentes propiedades de resistencia al uso indebido, tal como resistencia al desgarrar por dardo, a las rasgaduras y perforaciones, y excelente capacidad de estiramiento.

Las películas y los laminados fabricados a partir de las composiciones de la invención pueden usarse para una diversidad de fines, por ejemplo, para envasar alimentos (alimentos secos, alimentos frescos, alimentos congelados, líquidos, alimentos procesados, polvos, gránulos), para envasar detergentes, pastas dentales, toallas, para etiquetas

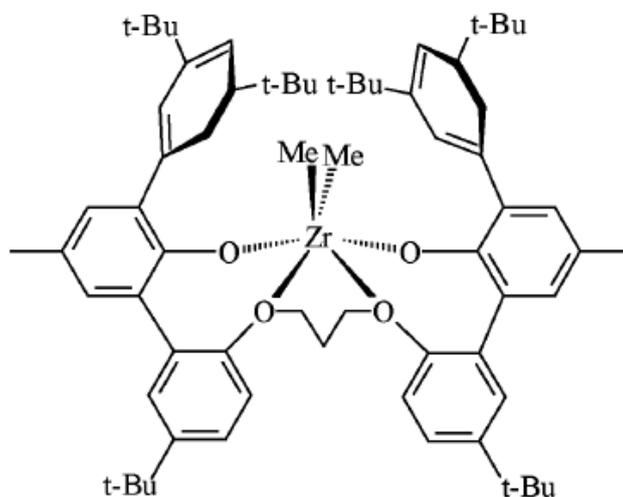
y protectores desmontables. Las películas también se pueden usar envasado del tipo unitización e industrial, particularmente en las películas para estirar. Las películas también son adecuadas en aplicaciones médicas y de higiene, por ejemplo, en películas respirables y no respirables usadas en pañales, productos para incontinencia de adultos, productos para la higiene femenina, bolsas de ostomía. Finalmente, las películas de la invención también se pueden usar en aplicaciones para cintas y césped artificial.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención aunque no pretenden limitar su alcance.

Composiciones de la invención 1-3 (IC 1-3)

Las composiciones de la invención (IC) 1-3, es decir los interpolímeros de etileno-octeno de la invención, se prepararon mediante una polimerización en solución, en un sistema de reactores de doble bucle, en presencia de un sistema catalizador basado en circonio ("catalizador posmetaloceno"), que comprendía [2,2"-[1,3-propandiilbis(oxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil-, (OC-6-33)-zirconio, representado por la siguiente fórmula:



- 15 Las condiciones de polimerización para IC 1-3 (interpolímeros de etileno-octeno) se informan en las tablas 1 y 2. Con referencia a las tablas 1 y 2, MMAO es metil-aluminoxano modificado (*modified methyl aluminoxane*) y RIBS-2 es bis(seboalquilo hidrogenado)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina. Las propiedades de las composiciones de la invención 1-3 (IC 1-3) se midieron e informaron en las tablas 3-8.

Composición comparativa A

- 20 La composición comparativa A es ELITE 5230G, un copolímero de etileno-octeno, provisto por The Dow Chemical Company, que tiene un índice de fusión de aproximadamente 4 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,916 g/cc.

Películas de la invención 1-3 y película comparativa A

- 25 Con las composiciones de la invención 1-3 y la composición comparativa A se fabricaron las películas de la invención 1-3 y la película comparativa A, respectivamente, de 25,4 μm (1 mil) de espesor, en una línea para películas moldeadas por colada por coextrusión de 5 capas, Egan Davis Standard. La línea de moldeado por colada consistía en tres extrusores Egan Davis Standard MAC de 6,35 cm (2-1/2") y dos de 5,08 cm (2"), 30:1 L/D, que se enfriaban al aire. Todos los extrusores contaban con tornillos de trabajo del tipo DSB (Davis Standard Barrier). Un microprocesador CMR 2000 monitorizaba y controlaba las operaciones. El proceso de extrusión se monitorizaba por
- 30 transductores de presión, situados antes y después de la placa rompedora, así como las cuatro zonas de calentamiento en cada barril, cada una de ellas en el adaptador y el bloque y las dos zonas de la matriz. El microprocesador también hacía un seguimiento de lo siguiente: RPM de la extrusora, %FLA, HP, velocidad, velocidad de la línea, porcentaje de estiramiento, temperaturas de enfriamiento de los rodillos primarios y secundarios, desvío del calibre, proporción de las capas, velocidad/RPM y temperatura de fusión para cada extrusora. Las especificaciones del equipo incluían un bloque de alimentación plano dual para 5 capas Cloeren y una boquilla extrusora Cloeren de 91,4 cm (36") Epich II autocalibrada 5.1. El rodillo de enfriamiento primario tenía acabado mate y medía 101,6 cm (40") de diámetro externo x 101,6 cm (40") de largo, con un acabado superficial de 30-40 RMS para mejorar las características de liberación. El rodillo de enfriamiento secundario medía 50,8 cm (20")
- 35 de diámetro externo x 101,6 cm (40") de largo, con una superficie de 2-4 RMS para mejorar el pasaje del material

## ES 2 661 993 T3

5 continuo. Había circulación de agua tanto el rodillo de enfriamiento primario como el secundario para lograr el templado. Había un sensor de calibre NDC Beta para medir el espesor y un control de calibre automático, de ser necesario. La velocidad se medía con cinco tolvas de peso Barron, con células de carga en cada tolva para determinar el control gravimétrico. Las muestras se terminaron en la bobinadora Horizon de torreta única y dos posiciones, en núcleos con un diámetro interno de 7,62 cm (3"), con una estación de cambio de rodillo y corte automático, con bobinado central. La máxima velocidad de productividad para la línea ara de 272 kg (600 libras) por hora y la velocidad máxima de la línea fue de 274 m (900 pies) por minuto.

Las películas de la invención 1-3 y la película comparativa A se fabricaron de acuerdo con las siguientes condiciones:

10 Perfil de temperaturas: B1: 149 °C (300 °F); B2: 246 °C (475 °F); B3 a B5: 274 °C (525 °F); tamiz 274 °C (525 °F), adaptador 274 °C (525 °F), boquilla extrusora: 274 °C (525 °F); temperatura de fusión: 274 °C (525 °F).

Velocidad de la línea: 137-142 m/min (450-465 pies/min).

Tasa de rendimiento: 181-204 kg/h (400-450 lb/h).

Temperatura del rodillo de enfriamiento: 21 °C (70 °F).

15 Temperatura del rodillo de colada: 21 °C (70 °F).

Cuchilla aérea: 15,2 cm (6 pulgadas).

Caja al vacío: APAGADA.

Distancia entre boquillas extrusoras: 508-635 µm (20-25 mil).

20 Las películas de la invención 1-3 y la película comparativa A se sometieron a ensayo para determinar sus propiedades, y tales propiedades se informan en la tabla 9.

Tabla 1

	Unidades	IC1	IC2	IC3
<b>1. MATERIALES DE ALIMENTACIÓN DEL REACTOR</b>				
Temperatura de alimentación del reactor primario	°C	40,0	30,0	30,0
Flujo de disolvente total del reactor primario	kg/h (lb/h)	488,35 (1076,62)	491,03 (1082,53)	455,73 (1004,71)
Flujo de etileno fresco del reactor primario	kg/h (lb/h)	104,70 (230,83)	105,44 (232,45)	87,05 (191,92)
Flujo total de etileno del reactor primario	kg/h (lb/h)	108,55 (239,31)	109,35 (241,07)	90,69 (199,94)
Tipo de comonomero usado		1-octeno		
Flujo de comonomero fresco del reactor primario	kg/h (lb/h)	18,99 (41,86)	21,72 (47,89)	11,54 (25,44)
Flujo de comonomero total del reactor primario	kg/h (lb/h)	35,63 (78,54)	31,44 (69,32)	29,94 (66,01)
Relación comonomero/olefina del reactor primario	%	24,72	22,31	24,80
Relación del disolvente/etileno de alimentación del reactor primario		4,658	4,653	5,235
Flujo de hidrógeno fresco del reactor primario	cm <sup>3</sup> est./min	6913,3	3159,1	8485,1
Porcentaje molar de hidrógeno del reactor primario	% en mol	0,442	0,201	0,647
Temperatura de alimentación del reactor secundario	°C	39,7	30,6	30,1

ES 2 661 993 T3

	Unidades	IC1	IC2	IC3
<b>1. MATERIALES DE ALIMENTACIÓN DEL REACTOR</b>				
Flujo de disolvente total del reactor secundario	kg/h (lb/h)	226,64 (499,66)	226,33 (498,97)	286,99 (632,71)
Flujo de etileno fresco del reactor secundario	kg/h (lb/h)	85,28 (188,00)	85,03 (187,46)	107,94 (237,96)
Flujo de etileno total del reactor secundario	kg/h (lb/h)	87,08 (191,97)	86,91 (191,61)	110,26 (243,08)
Flujo de comonomero fresco del reactor secundario	kg/h (lb/h)	0(0)	0(0)	7,28 (16,06)
Flujo de comonomero total del reactor secundario	kg/h (lb/h)	8,27 (18,24)	4,93 (10,87)	19,03 (41,96)
Relación de comonomero/olefina del reactor secundario	%	8,65	5,35	14,69
Relación de disolvente/etileno de alimentación del reactor secundario		2,655	2,657	2,656
Flujo de hidrógeno fresco del reactor secundario	cm <sup>3</sup> /min est.	5773,9	17757,5	276,8
Porcentaje molar de hidrógeno del reactor secundario	% molar	0,461	1,399	0,017
Relación total de comonomero/olefina		11,862	15,640	19,608
Relación total de disolvente/etileno	% en peso	3,76	3,76	3,81
<b>2. REACCIÓN</b>				
Temperatura de control del reactor primario	°C	150,2	160,0	155,0
Presión del reactor primario	MPa (Psig)	5,08 (725,0)	5,08 (725,4)	5,08 (725,1)
Conversión de etileno del reactor primario	%	89,85	95,62	85,16
Porcentaje de sólidos del reactor primario	%	19,64	21,18	16,38
Tiempo de residencia del polímero en el reactor primario	H	0,263	0,269	0,289
Temperatura de control del reactor secundario	°C	190,0	190,0	190,0
Presión del reactor secundario	MPa (Psig)	5,11 (729,4)	5,12 (731,2)	5,10 (728,2)
Conversión de etileno del reactor secundario	%	85,56	84,80	86,06
Porcentaje de sólidos del reactor secundario	%	23,65	23,73	23,28
Tiempo de residencia del polímero en el reactor secundario	H	0,100	0,102	0,096
División del reactor primario	%	54,51	58,70	40,76

Tabla 2

	Unidades	IC1	IC2	IC3
3. CATALIZADOR				
Tipo de catalizador del reactor primario		Catalizador bis-fenilo-fenoxi basado en Zr		
Flujo de catalizador del reactor primario	kg/h (lb/h)	0,544 (1,200)	0,323 (0,711)	0,316 (0,696)
Concentración del catalizador del reactor primario	Ppm	48,8	199,3	85,9
Eficiencia del catalizador del reactor primario	10 <sup>6</sup> kg (Lb)	1,994 (4,397)	0,896 (1,976)	1,482 (3,268)
Peso molar del catalizador 1 del reactor primario	Mw	91,103	91,103	91,103
Relación molar del cocatalizador 1 del reactor primario		1,686	1,483	1,583
Tipo de cocatalizador 1 del reactor primario		RIBS2		
Flujo del cocatalizador 1 del reactor primario	kg/h (lb/h)	0,281 (0,619)	1,048 (2,310)	0,173 (0,382)
Concentración del cocatalizador 1 del reactor primario	Ppm	1992,7	1199,5	3198,1
Relación molar del cocatalizador 2 del reactor primario		8,490	18,035	17,984
Tipo de cocatalizador 2 del reactor primario		MMAO		
Flujo de cocatalizador 2 del reactor primario	kg/h (lb/h)	0,223 (0,492)	0,215 (0,473)	0,103 (0,228)
Concentración del cocatalizador 2 del reactor primario	Ppm	298,9	1598,1	1398,8
Tipo de catalizador del reactor secundario		Catalizador bis-fenilo-fenoxi basado en Zr		
Flujo del catalizador del reactor secundario	kg/h (lb/h)	0,435 (0,959)	0,260 (0,574)	0,332 (0,731)
Concentración del catalizador del reactor secundario	Ppm	48,8	199,3	199,3
Eficiencia del catalizador del reactor secundario	10 <sup>6</sup> kg (Lb)	1,792 (3,950)	0,779 (1,718)	0,894 (1,971)
Relación molar del cocatalizador 1 del reactor secundario		1,573	1,499	1,496
Tipo de cocatalizador 1 del reactor secundario		RIBS2	RIBS2	RIBS2
Flujo del cocatalizador 1 del reactor secundario	kg/h (lb/h)	0,217 (0,479)	0,257 (0,566)	0,407 (0,897)

ES 2 661 993 T3

	Unidades	IC1	IC2	IC3
<b>3. CATALIZADOR</b>				
Concentración del cocatalizador 1 del reactor secundario	Ppm	1992,7	3995,7	3198,1
Relación molar del cocatalizador 2 del reactor secundario		7,947	10,024	10,025
Tipo de cocatalizador 2 del reactor secundario		MMAO-3A		
Flujo del cocatalizador 2 del reactor secundario Flow	kg/h (lb/h)	0,167 (0,369)	0,097 (0,213)	0,137 (0,303)
Concentración del cocatalizador 2 del reactor secundario	Ppm	298,9	1598,1	1398,8
<b>4. POLIMERO</b>				
Área de gel promedio G1200	mm <sup>2</sup> / 24.6 cm <sup>3</sup>	1,00	2,31	2,38

Tabla 3

	IC-1	IC-2	IC-3
Densidad total (g/cc)	0,917	0,918	0,918
l <sub>2</sub> (g/10 cm)	3,5	3,5	3,5
Catalizador del primer reactor	Catalizador posmetaloceno	Catalizador posmetaloceno	Catalizador posmetaloceno
Densidad del primer componente (g/cc)	0,910	0,906	0,918
l <sub>2</sub> del primer componente (g/cc)	0,7	0,9	3,5
Primer componente (% en peso)	55	60	55
Catalizador del segundo componente	Catalizador posmetaloceno	Catalizador posmetaloceno	Catalizador posmetaloceno
Densidad objetivo del segundo componente (g/cc)	0,926	0,936	0,918
l <sub>2</sub> objetivo del segundo componente (g/cc)	371	244	3,5

ES 2 661 993 T3

Tabla 4

	Densidad g/cc	I <sub>2</sub> dg/min	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>
IC-1	0,9182	3,23	6,93
IC-2	0,9185	3,38	8,45
IC-3	0,9176	3,32	6,93
CC-A	0,9171	4,09	7,03

Tabla 5

	Unidad de insaturación/1.000.000 carbonos								
	Vinileno	+/-	trisustituido	+/-	Vinilo	+/-	Vinilideno	+/-	Total
IC-1	6	1	2	1	52	3	5	1	65
IC-2	6	0	ND		39	2	3	0	48
IC-3	7	1	2	1	53	3	5	1	67
CC-A	56	4	23	2	162	8	39	2	280

Tabla 6

	CDI	Dev. est. (°C)	Semiancho (°C)	Semiancho /Dev. est.	CDC
IC-1	0,871	8,057	7,535	0,935	93,2
IC-2	0,830	8,846	15,936	1,801	46,0
IC-3	0,882	6,979	4,670	0,669	131,8
CC-A	0,704	12,441	6,550	0,526	133,7

Tabla 7

	M <sub>w</sub>	ZSV (pas)	ZSVR
IC-1	77605	2743	1,70
IC-2	71948	3485	2,85
IC-3	75954	2634	1,77
CC-A	75116	2241	1,56

Tabla 8

	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>p</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>
IC-1	32027	77605	145809	60153	2,42	1,88
IC-2	20900	71948	167252	34778	3,44	2,32
IC-3	38751	75954	126193	64329	1,96	1,66
CC-A	25592	75116	152617	62374	2,94	2,03

Tabla 9

	Película de la invención 1	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A
Claridad [%]	99,3	99,1	99,4	99,3
Claridad [%] desv. est.	0,1	0,2	0,1	0,1
Gloss [20°]	146,7	141,1	143,2	144,4
Brillo [20°] desv. est.	1,6	2,9	1,9	3,8
Brillo [45°]	92,8	93,0	92,4	93,0
Brillo [45°] desv. est.	0,3	0,3	0,4	0,2
Turbidez [%] normalizado a 25,4 µm (1.00 mil)	0,7	0,8	0,9	0,7
Impacto por dardo A [g]	388	199	346	328
Desgarro (ensayo Elmendorf) - Tipo B - CD (g/µm) ([g/mil])	20,9 (534)	24,6 (630)	21,3 (545)	22,6 (580)
Desgarro (ensayo Elmendorf) - Tipo B - MD (g/µm) ([g/mil])	10,4 (266)	12,4 (319)	11,0 (282)	13,9 (357)
Resistencia al termosellado a 90 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	5,00 (0,28)	12,68 (0,71)	2,14 (0,12)	22,86 (1,28)
Resistencia al termosellado a 90 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	0,71 (0,04)	1,43 (0,08)	0,36 (0,02)	4,64 (0,26)
Resistencia al termosellado a 100 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	40,00 (2,24)	39,64 (2,22)	41,79 (2,34)	39,47 (2,21)
Resistencia al termosellado a 100 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	1,25 (0,07)	1,43 (0,08)	1,61 (0,09)	1,07 (0,06)
Resistencia al termosellado a 110 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	43,04 (2,41)	45,90 (2,57)	41,07 (2,30)	43,22 (2,42)
Resistencia al termosellado a 110 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	1,25 (0,07)	1,96 (0,11)	5,18 (0,29)	8,57 (0,48)

## ES 2 661 993 T3

	Película de la invención 1	Película de la invención 2	Película de la invención 3	Película comparativa A
Resistencia al termosellado a 120 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	42,50 (2,38)	45,18 (2,53)	46,43 (2,60)	40,36 (2,26)
Resistencia al termosellado a 120 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	3,04 (0,17)	2,50 (0,14)	3,75 (0,21)	8,57 (0,48)
Resistencia al termosellado a 130 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	38,75 (2,17)	45,54 (2,55)	45,00 (2,52)	41,61 (2,33)
Resistencia al termosellado a 130 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	5,00 (0,28)	8,04 (0,45)	3,75 (0,21)	3,57 (0,20)
Resistencia al termosellado a 140 °C (kg/m) ([lb/pulgada])	35,72 (2,00)	46,79 (2,62)	45,72 (2,56)	45,54 (2,55)
Resistencia al termosellado a 140 °C (kg/m) ([lb/pulgada]) desv. est.	6,96 (0,39)	6,25 (0,35)	3,75 (0,21)	2,14 (0,12)

### Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

#### Índice de fusión

- 5 Los índices de fusión ( $I_2$  y  $I_{10}$ ) se midieron según la norma ASTM D-1238, a 190 °C y a una carga de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente. Sus valores se expresan en g/10 min.

#### Densidad

Se prepararon unas muestras para medir la densidad, de acuerdo con la norma ASTM D4703.

- 10 Las mediciones se hicieron en el transcurso de una hora de comprimir la muestra usando el método B de la norma ASTM D792.

#### Cromatografía por permeación de gel a altas temperaturas

- 15 El sistema de cromatografía por permeación de gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) consiste en un cromatógrafo Waters 150C (Milford, Mass) a alta temperatura (otros instrumentos adecuados de GPC a temperaturas elevadas incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) Modelo 210 y Modelo 220) equipados con un refractómetro diferencial incorporado (RI) (otros detectores de concentración adecuados pueden incluir un detector infrarrojo IR4 Polymer ChAR (Valencia, España)). La recopilación de datos se lleva a cabo usando un *software* Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo desgasificador de disolvente en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

- 20 Es posible usar columnas para GPC adecuadas, a altas temperaturas, tales como cuatro columnas de 30 cm de largo Shodex HT803, 13  $\mu$ m (micrón) o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs de un empaque con tamaños de poro combinados de 20  $\mu$ m (micrones) (MixA LS, Polymer Labs). El compartimiento para el carrusel de las muestras se opera a 140 °C, y el compartimiento para las columnas se opera 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 las muestras contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se purgan con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160 °C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. La velocidad de flujo a través del GPC se fija en 1 ml/minuto.

- 30 El conjunto de columnas de GPC se calibra ejecutando 21 estándares de poliestireno con una estrecha distribución de peso molecular. El peso molecular (MW, *molecular weight*) de los estándares varía de 580 a 8.400.000, y los estándares están contenidos en 6 mezclas del tipo "cóctel". Cada mezcla estándar tiene al menos una década [SIC] de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquieren en Polymer

Laboratories. Los estándares de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente, para pesos moleculares equivalentes o superiores a 1.000.000 y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares de menos de 1.000.000. Los estándares de poliestireno se disuelven a 80 °C con suave agitación durante 30 minutos. Primero se trabajan las mezclas estándar estrechas y en orden decreciente, desde el componente con el mayor peso molecular, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los estándares de poliestireno se convierten en el peso molecular del polietileno aplicando la siguiente ecuación (tal 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 la que M es el peso molecular del polietileno o poliestireno (según se marque), y B equivale a 1,0. Para el experto en la técnica es sabido que A puede variar en un intervalo de 0,38 a 0,44 y se determina en el momento de la calibración, usando un amplio estándar de polietileno. El uso de este método de calibración del polietileno para obtener los valores de los pesos moleculares, tal como la distribución de peso molecular (MWD, *molecular weight distribution* o  $M_w/M_n$ ), y la estadística relacionada (por lo general se refiere a los resultados de GPC o cc-GPC convencional), se define en este documento como el método de Williams y Ward modificado.

#### Método de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF, *Crystallization Elution Fractionation*)

Se lleva a cabo un análisis de distribución de comonómeros con fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) (PolymerChar en España) (B Monrabal et al, *Macromol. Symp.* 257, 71- 79 (2007)). Se utiliza orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT, *butylated hydroxytoluene*) como disolvente. La preparación de las muestras se hace un automuestreador a 160° C, durante 2 horas bajo agitación, a 4 mg/ml (salvo que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperaturas del CEF es: cristalización a 3° C/min de 110° C a 30° C; equilibrio térmico a 30° C durante 5 minutos, elución a 3 ° C/min de 30° C a 140° C. La velocidad de flujo durante la cristalización es de 0,052 ml/min. La velocidad de flujo durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

Dow Chemical Company empaca la columna de CEF con cuentas de vidrio a 125 µm± 6 % (MO-SCI Specialty Products) con tubería de 0,32 cm (1/8 pulgadas) de acero inoxidable. MO-SCI Specialty lava las cuentas de vidrio con ácido, por pedido de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es de 2,06 ml. La calibración de temperatura de la columna se lleva a cabo usando una mezcla de polietileno lineal 1475a como material de referencia estándar NIST (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento para que el polietileno lineal 1475a NIST alcance una temperatura pico a los 101,0 °C, y el eicosano alcance una temperatura pico de 30,0° C. La resolución de la columna de CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal 1475a (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, purum, ≥ 97,0%, 1 mg/ml). Se logra una separación inicial de hexacontano y polietileno 1475a NIST. El área de hexacontano (de 35,0 a 67,0° C) al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0 °C es 50 a 50; la cantidad de fracción soluble por debajo de los 35,0° C es <1,8 % en peso. La resolución de columna CEF se define en la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura pico de NIST 1475a} - \text{Temperatura pico de hexacontano}}{\text{Semiancho de NIST 1475a} + \text{Semiancho de hexacontano}}$$

donde la resolución de la columna es 6,0.

#### Método de la constante de distribución de comonómeros (CDC)

La constante de distribución de comonómeros (CDC) se calcula a partir del perfil de distribución de comonómeros, por CEF. La CDC se define como el índice de distribución de los comonómeros dividido por el factor de la forma de distribución de los comonómeros multiplicado por 100 como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{CDC} = \frac{\text{Índice de distribución de los comonómeros}}{\text{Factor de la forma de distribución de los comonómeros}} = \frac{\text{Índice de distribución de los comonómeros}}{\frac{\text{Semiancho}}{\text{Desv. est.}}} \times 100$$

El índice de distribución de los comonómeros se refiere a la fracción del peso total de las cadenas de polímeros, donde el contenido de los comonómeros varía de 0,5 de la mediana del contenido de los comonómeros ( $C_{\text{mediana}}$ ) a 1,5 de la  $C_{\text{mediana}}$ , de 35,0 hasta 119,0° C. El factor de la forma de distribución de los comonómeros se define como una proporción del semiancho del perfil de distribución de comonómeros dividido por el desvío estándar del perfil de distribución de comonómeros de la temperatura pico ( $T_p$ ).

La CDC se calcula a partir del perfil de distribución de comonómeros por CEF, y la CDC se define como el índice de distribución de los comonómeros dividido por el factor de la forma de distribución de los comonómeros multiplicado por 100, tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$CDC = \frac{\text{Índice de distribución de los comonómeros}}{\text{Factor de la forma de distribución de los comonómeros}} = \frac{\text{Índice de distribución de los comonómeros}}{\frac{\text{Semiancho}}{\text{Desv. est.}}} \times 100$$

5 en la que el índice de distribución de los comonómeros representa la fracción del peso total de las cadenas de polímeros, donde el contenido de los comonómeros varía de 0,5 de la mediana del contenido de los comonómeros ( $C_{mediana}$ ) a 1,5 de la  $C_{mediana}$ , de 35,0 a 119,0° C, y donde el factor de la forma de distribución de los comonómeros se define como una proporción del semiancho del perfil de distribución de comonómeros dividido por el desvío estándar del perfil de distribución de comonómeros de la temperatura pico ( $T_p$ ).

La CDC se calcula de acuerdo con las siguientes etapas:

10 (A) Se obtiene una fracción de peso en cada temperatura ( $T$ ) ( $w_T(T)$ ) de 35,0° C a 119,0° C, con un incremento gradual de la temperatura de 0,200 °C de CEF, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\int_{35}^{119} w_T(T) dT = 1$$

15 (B) Se calcula la mediana de la temperatura ( $T_{mediana}$ ) a una fracción de peso acumulativa de 0,500, de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

20 (C) Se calcula la correspondiente mediana del contenido de los comonómeros en % en mol ( $C_{mediana}$ ) a la mediana de la temperatura ( $T_{mediana}$ ), usando una curva de calibración del contenido de los comonómeros de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\ln(1 - \text{contenido de comonómeros}) = - \frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533 \quad R^2 = 0,997$$

25 (D) Se construye una curva de calibración del contenido de los comonómeros usando una serie de materiales de referencia con una cantidad conocida de contenido de comonómeros, es decir, se analizan once materiales de referencia con una estrecha distribución de comonómeros (distribución monomodal de comonómeros en el CEF, de 35,0 a 119,0 °C) con un  $M_w$  promedio en peso de 35.000 a 115.000 (medido por GPC convencional), a un contenido de comonómeros variable entre 0,0 % en mol y 7,0 % en mol con CEF, en las mismas condiciones experimentales especificadas en las secciones experimentales del CEF.

30 (E) Se calcula calibración del contenido de los comonómeros usando la temperatura pico ( $T_p$ ) de cada material de referencia y su contenido de comonómeros. La calibración se calcula a partir de cada material de referencia de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\ln(1 - \text{contenido de comonómeros}) = - \frac{207,26}{273,12 + T} + 0,5533 \quad R^2 = 0,997$$

en la que:  $R^2$  es la constante de correlación.

35 (F) Se calcula el índice de distribución de los comonómeros a partir de la fracción del peso total con un contenido de comonómeros que varía de  $0,5 * C_{mediana}$  a  $1,5 * C_{mediana}$ , y si  $T_{mediana}$  supera los 98,0° C, el índice de distribución de los comonómeros se define como 0,95.

40 (G) Se obtiene una altura pico máxima a partir del perfil de distribución de comonómeros del CEF, buscando cada punto de datos para determinar el pico más alto desde 35,0 °C hasta 119,0 °C (si los dos picos son idénticos, entonces se selecciona el pico de temperatura menor); el semiancho se define como la diferencia de temperatura entre la temperatura frontal y la temperatura posterior en la mitad de la altura pico máxima, la temperatura frontal en

la mitad del pico máximo se ubica hacia adelante, partiendo de 35,0 °C, en tanto que la temperatura posterior en la mitad del pico máximo se busca hacia atrás, partiendo de 119,0° C; en el caso de una distribución bimodal bien definida, donde la diferencia en los picos de temperatura es equivalente o superior a 1,1 veces de la suma del semiancho de cada pico, el semiancho de la composición de polímeros basados en etileno de la invención se calcula como el promedio aritmético del semiancho de cada pico.

5

(H) Se calcula la desviación estándar (desv. est.) de la temperatura, según la siguiente ecuación:

$$\text{Desv. est.} = \sqrt{\sum_{35}^{119} (T - T_p)^2 \times w_T(T)}$$

Método de medición de viscosidad de cizalla cero por fluencia

10 Las viscosidades de cizalla cero se obtienen mediante ensayos de fluencia, que se llevan a cabo en un reómetro con control de estrés AR-G2 (TA Instruments; New Castle, Del), usando placas paralelas de 25 mm de diámetro, a 190 °C. El horno del reómetro se configura a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de la puesta a cero de los accesorios. A la temperatura de ensayo, una muestra moldeada por compresión se inserta entre las placas y se la deja alcanzar el equilibrio durante 5 minutos. Luego la placa superior se baja hasta 50 µm por encima de la separación de ensayo deseada (1,5 mm). Se recorta todo material superfluo y la placa superior se baja a la separación deseada. Las mediciones se llevan a cabo con purga de nitrógeno, a una velocidad de flujo de 5 l/min. El tiempo de fluencia por defecto se establece en 2 horas.

15

20 Se aplica un esfuerzo de cizalla bajo y constante de 20 Pa para todas las muestras, a fin de garantizar que la velocidad de cizalla en estado estable sea lo suficientemente baja para ubicarse en la región newtoniana. Las velocidades de cizalla en estado estable resultantes se ubican en el intervalo de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> para las muestras en este estudio. El estado estable se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en la última ventana de tiempo del 10 % del gráfico de log (J(t)) vs. log(t), donde J(t) es el cumplimiento de la fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado estable, entonces el ensayo de fluencia se detiene. En todos los casos, en este estudio, la pendiente cumple el criterio dentro de las 2 horas. La velocidad de cizalla en estado estable se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en la última ventana de tiempo del 10 % del gráfico de ε vs. t, donde ε es la tensión. La viscosidad de cizalla cero se determina a través de la tasa del esfuerzo aplicado a la velocidad de cizalla en estado estable.

20

25

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

30

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

35

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

El valor ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190 °C, mediante el método anteriormente descrito. El valor de Mw-gpc se determina por el método GPC convencional. La correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su Mw-gpc se estableció de acuerdo con una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Puede hallarse una descripción para la relación de 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.; Reichek, Kenneth N. *Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins*. Conferencia Técnica Anual - Society of Plastics Engineers (2008), 66th 887-891.

40

45 Método por <sup>1</sup>H NMR

Se añaden 3,26 g de solución madre a 0,133 g de una muestra de poliolefina en un tubo de 10 mm para NMR. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano-d<sub>2</sub> (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr<sup>3+</sup> 0,001 M. La solución en el tubo se purga con N<sub>2</sub> durante 5 minutos, para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo tapado con la

muestra se deja a temperatura ambiente durante toda la noche, para dilatar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110 °C con agitación. Las muestras están libres de aditivos que podrían contribuir a la insaturación —por ejemplo, agentes deslizantes, tal como erucamida.

Se ejecuta la  $^1\text{H}$  NMR con una criosonda de 10 mm, a 120 °C en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz.

- 5 Se llevan a cabo dos experimentos, para obtener la insaturación: los experimentos de control y de doble presaturación.

Para el experimento de control, los datos se procesan con una función de ventana exponencial con  $\text{LB}=1$  Hz; el valor inicial se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del  $^1\text{H}$  residual del TCE se establece en 100; se usa la  $I_{\text{total}}$  integral de -0,5 a 3 ppm como la señal del polímero entero en el experimento de control. El número de grupo  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NCH}_2$ , en el polímero se calcula de la siguiente manera:

$$\text{NCH}_2 = I_{\text{total}}/2$$

Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con la función de ventana exponencial con  $\text{LB}=1$  Hz; el valor inicial se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del  $^1\text{H}$  residual del TCE se establece en 100; las integrales correspondientes para las insaturaciones ( $I_{\text{vinileno}}$ ,  $I_{\text{trisustituido}}$ ,  $I_{\text{vinilo}}$  e  $I_{\text{vinilideno}}$ ) se integraron sobre la base de la región que se muestra en la figura 1.

El número de una unidad de insaturación para el vinileno, trisustituido vinilo y vinilideno se calcula de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}$$

20  $N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2$$

La unidad de insaturación, 1.000.000 carbonos, se calcula de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinileno}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{trisustituido}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

25  $N_{\text{vinilo}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinilo}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$

$$N_{\text{vinilideno}}/1.000.000 \text{ C} = (N_{\text{vinilideno}}/\text{NCH}_2) * 1.000.000$$

El requisito para los análisis de insaturación por NMR incluye lo siguiente: el nivel de cuantificación es de  $0,47 \pm 0,02/1.000.000$  carbonos para Vd2 con 200 escaneos (adquisición de datos menor que 1 hora, incluido el tiempo para realizar el experimento de control) con 3,9 % en peso de la muestra (para la estructura Vd2, véase Macromoleculas, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de 10 mm a alta temperatura. El nivel de cuantificación se define como una relación señal a ruido de 10.

La referencia de desplazamiento químico se establece en 6,0 ppm para la señal  $^1\text{H}$  del protón residual TCT-d2. El control se lleva a cabo con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 14 s. El experimento de doble presaturación se lleva a cabo con una secuencia de pulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 1 s, D13 13 s. Las secuencias de pulsos modificadas para la insaturación con espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz se muestran en la figura 2.

Condiciones de ensayo de las películas

Se miden las siguientes propiedades físicas en las películas producidas:

40 Turbidez: las muestras medidas para determinar la turbidez en general se toman y preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1746. Se usa un Hazegard Plus (BYK-Gardner EE. UU.; Columbia, MD) para los ensayos.

Brillo a los 20° y 45°: ASTM D-2457.

Resistencia al desgarro (ensayo Elmendorf) MD y CD: ASTM D-1922

Resistencia al impacto por dardo: ASTM D-1709, Método A

45 Resistencia al termosellado: ASTM F-88 (Método A), con un termosellador Kopp. La presión de sellado era de 0,275 N/mm<sup>2</sup>; el tiempo de sellado era de 0,5 s. El ancho de la muestra era de 2,54 cm (1 pulgada).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), adecuada para una película moldeada por colada, que consiste en lo siguiente:
- 5 una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, que tiene una constante de distribución de comonómeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 40 a 150, una insaturación de vinilo de menos de 0,12 vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) comprendida en el intervalo variable entre 1,5 y 4; una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,915 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en un intervalo de entre 2 y 6 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) comprendida en el intervalo de entre 2 y 3,5; y
- 10 uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes antiestática, realzadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, opacificantes, nucleadores, agentes auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, agentes auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, agentes de adhesividad, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de los malos olores, agentes antifúngicos y sus combinaciones.
- 15 2. Una película moldeada por colada que consiste en lo siguiente:
- una composición de polietileno de baja densidad lineal que comprende una composición de interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina, que tiene una constante de distribución de comonómeros (CDC) comprendida en el intervalo de entre 40 a 150, una insaturación de vinilo menor que 0,15 vinilos por cada un mil átomos de carbono presentes en la estructura principal de la composición polimérica basada en etileno; una relación de viscosidad de cizalla cero (ZSVR) comprendida en el intervalo variable entre 1,5 y 4; una densidad comprendida en el intervalo de entre 0,915 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión ( $I_2$ ) comprendido en un intervalo de entre 2 y 6 g/10 minutos, una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) comprendida en el intervalo de entre 2 y 3,5; y uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes antiestática, realzadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, opacificantes, nucleadores, agentes auxiliares del procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios,
- 20 agentes auxiliares del procesamiento, estabilizadores UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, agentes de adhesividad, retardantes de llama, antimicrobial agents, agentes reductores de los malos olores, agentes antifúngicos y sus combinaciones.
- 25 3. Una estructura multicapa que comprende al menos una capa que consiste en la composición de polietileno de baja densidad lineal, según la reivindicación 1.
- 30 4. La película según la reivindicación 2, en la que dicha película se estira en al menos una dirección.
5. La estructura multicapa según la reivindicación 3, en la que dicha estructura multicapa se estira en al menos una dirección.
6. Un dispositivo de empaque que comprende la película según la reivindicación 2.
7. El dispositivo de empaque según la reivindicación 6, en el que dicho dispositivo de empaque se utiliza como un dispositivo de empaque para productos alimenticios, o un dispositivo de empaque para productos no alimenticios.
- 35 8. El uso de la película según la reivindicación 2, como un producto para la higiene.
9. La película según la reivindicación 2, en la que dicha película se utiliza para formar cintas destinadas al uso de césped artificial o textiles tejidos.
10. Un dispositivo de empaque que comprende la estructura multicapa según la reivindicación 3.
- 40 11. El uso del dispositivo de empaque según la reivindicación 10, como un dispositivo de empaque para productos alimenticios o un dispositivo de empaque para productos no alimenticios.
12. El uso de la estructura multicapa según la reivindicación 3, como un producto para la higiene.

FIGURA 1

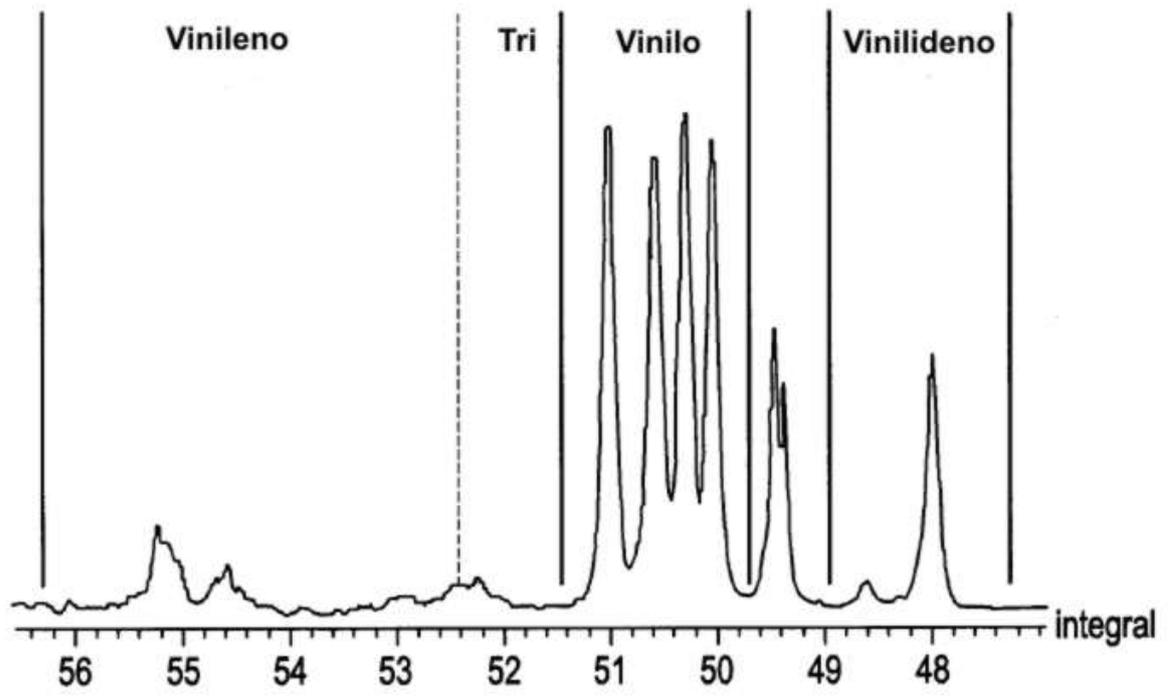


FIGURA 2

```

;lc1prf2_zz
prosol relations = <lenmr>
#include <Avance.incl>

"d12=20u"
"d11 = iu"

1 ze
d12 pl2l: f2
2 30m
d13
d12 pl9: f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do: f1 do: f2
d12 pl1: f1
p1 ph1
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1 =0 2 2 0 1 3 3 1
ph29 = 0
ph31 = 0 2 2 0 1 3 3 1

```