

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 520**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/EP2012/074076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079654**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12791805 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2785786**

54 Título: **Mezclas de polímeros**

30 Prioridad:

**01.12.2011 EP 11191511**

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

**09.10.2018**

73 Titular/es:

**INEOS EUROPE AG (100.0%)**

**Avenue des Uttins, 3**

**1180 Rolle (Vaud), CH**

72 Inventor/es:

**CHAI, CHOON KOOI y**

**JAN, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 685 520 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

## Mezclas de polímeros

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros y, en particular, a mezclas de polímeros que comprenden copolímeros de etileno-alfa-olefina y polietilenos de baja densidad. Los copolímeros se pueden producir normalmente usando catalizadores de metalloceno y las mezclas de polímeros exhiben una alta resistencia de fusión y son particularmente adecuados para aplicaciones de película.

Hay varios tipos diferentes de polímeros conocidos que pueden clasificarse adecuadamente por medio de su densidad. Por ejemplo, los catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta se han usado para preparar polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) que tienen densidades en un intervalo típico de 0,915 a 0,928 g·cm<sup>-3</sup>. También son bien conocidos los polietilenos de densidad media con densidades típicas en el intervalo de 0,929 a 0,940 g·cm<sup>-3</sup> y los polietilenos de alta densidad con densidades superiores a 0,940 g·cm<sup>-3</sup>. Desde mediados de los 90, también se han producido polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) con densidades por debajo de 0,915 g·cm<sup>-3</sup>.

Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) se han preparado más recientemente mediante el uso de sistemas catalíticos de sitio único y, en particular, mediante el uso de sistemas catalíticos de metalloceno. Nuestras publicaciones anteriores WO 97/44371, WO 00/68285, WO 06/085051 y WO 08/074689 describen la preparación de copolímeros lineales de baja densidad de alto rendimiento preparados mediante el uso de complejos de monociclopentadienil metalloceno. Se ha encontrado que los polímeros exhiben buenas características de procesamiento y son particularmente adecuados para su uso en la preparación de películas tales como películas sopladas que tienen propiedades mecánicas y ópticas mejoradas.

El comportamiento de procesamiento de un producto de polietileno se caracteriza normalmente por (i) el comportamiento de extrusión del polímero fundido dentro del extrusor, en particular a través de la matriz de extrusión, y (ii) el comportamiento de los extruidos bajo los procesos post-extrusión asociados con las diversas aplicaciones de procesamiento de polímeros (por ejemplo, en procesos de superficie abierta como soplado de película, revestimiento por extrusión, hilado de fibras, etc.).

Las características de capacidad de extrusión se pueden evaluar, por ejemplo, mediante la facilidad de extrusión de la composición de polietileno que hace posible reducir el consumo de energía a una velocidad de salida dada (Q) o aumentar la producción de la máquina con un consumo de energía dado. Por ejemplo, este consumo de energía de extrusión se puede caracterizar ampliamente por un índice de energía (IE) definido por algunos de los parámetros clave de extrusión:

Índice de energía (IE) = [Velocidad del tornillo (S) × Carga del motor (A)]/[Tasa de producción (Q)],

en la que la Velocidad del tornillo está en unidades de revoluciones por minuto (rpm), la carga del motor en amperios de corriente (A) y velocidad de salida en kilogramos por hora (kg/h).

Por lo tanto, se espera que los materiales con menor viscosidad a velocidades de extrusión del polímero (normalmente a velocidades de cizallamiento del orden de 500 s<sup>-1</sup> para el proceso de soplado de película) tengan un menor índice de energía, es decir, una mejor capacidad de extrusión, menor carga del motor y menor presión de fusión. La reología de procesamiento requerida puede conseguirse a menudo reduciendo el peso molecular medio (es decir, aumentando el índice de fusión) del polímero, o aumentando la amplitud de su distribución de peso molecular, o la presencia de ramificación de cadena larga, o la combinación de la estructura molecular y propiedades anteriores del polímero.

Por otro lado, la procesabilidad posterior a la extrusión se caracteriza a menudo como la capacidad y estabilidad del extruido para formar la geometría, el grosor y el tamaño del producto deseado, etc., bajo un equipo y condiciones de procesamiento dados. Por ejemplo, en el caso de procesos de extrusión de película soplada, la estabilidad de la burbuja es un atributo clave que hace posible obtener burbujas de gran diámetro y/o grosor de película más delgado, sin imperfecciones superficiales (por ejemplo, sin piel de tiburón y/o fractura del fundido), a las tasas de producción más altas posibles. Comúnmente se observa que se obtiene una mejor estabilidad de burbuja con composiciones que tienen características reológicas específicas, particularmente una mayor resistencia de fusión y propiedades reológicas extensibles (por ejemplo, endurecimiento por deformación). Un aumento en la fracción de alto peso molecular (reduciendo el índice de fusión o aumentando la amplitud de la distribución del peso molecular, por ejemplo) y/o la presencia de ramificación de cadena larga en las composiciones de polietileno da como resultado una mayor resistencia de fusión, y por tanto una mejor estabilidad de la burbuja.

Se han desarrollado métodos para mejorar el procesamiento de dichos LLDPE para aplicaciones de películas. Sin embargo, dichas mejoras en la capacidad de extrusión o procesabilidad a menudo van acompañadas de una reducción en las propiedades mecánicas, en particular con respecto a las aplicaciones de películas. Además, las

5 variaciones en la estructura molecular del polietileno para mejorar la capacidad de extrusión pueden tener un efecto perjudicial sobre la estabilidad de la burbuja; por ejemplo, un aumento en el índice de fusión tendrá un impacto positivo sobre la capacidad de extrusión ya que el polímero será más fluido, pero la estabilidad de la burbuja durante la extrusión de la película soplada también se verá gravemente afectada (es decir, menor resistencia de fusión a mayor índice de fusión).

Los LLDPE que contienen ramificación de cadena larga se han desarrollado para mejorar el equilibrio de la procesabilidad y las propiedades mecánicas. Por ejemplo, el documento WO2009109367 describe polímeros preparados mediante el uso de complejos puente de bis-indenil zirconoceno en la fase gaseosa y se definen en términos de relación de índice de fusión,  $I_{21}/I_2 > 35$  indicativo de la presencia de ramificación de cadena larga.

10 Para algunas aplicaciones, los LLDPE se han mezclado con otros polímeros, como los polietilenos de baja densidad (LDPE). Una de esas aplicaciones es el recubrimiento por extrusión y nuestra publicación anterior WO 05/001933 describe mezclas basadas en copolímeros lineales de baja densidad de alto rendimiento con LDPE. Se informan mezclas de polímeros que tienen al menos del 25 % del componente de LDPE.

15 El documento EP 1081166 describe mezclas del 60-95 % en peso de copolímero de etileno-alfa-olefina y el 5-40 % en peso de un LDPE. Los copolímeros normalmente tienen una densidad en el intervalo de 0,910-0,930 g·cm<sup>-3</sup> y un índice de fusión en el intervalo de 0,3-5 g/10 min. El componente de LDPE de las mezclas normalmente tiene densidades en el intervalo de 0,922-0,924 g·cm<sup>-3</sup>.

20 El documento WO 00/68285 describe copolímeros de LLDPE que tienen una combinación única de propiedades, en particular, una distribución estrecha de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2 a 3,4 y una energía de activación en el intervalo de 28 a 45 kJ/mol. Estos copolímeros se pueden producir en fase gaseosa usando catalizadores de metaloceno y la referencia describe en general que los copolímeros se pueden mezclar con otros componentes poliméricos tales como polietilenos de baja densidad (LDPE).

25 El documento WO 00/09594 describe mezclas de LLDPE y LDPE para composiciones de polietileno de alta claridad en las que el componente de LDPE está presente en cantidades muy bajas ( $\leq 3$  % en peso). Las mejoras se dirigen a propiedades ópticas en estas cantidades muy bajas de LDPE; sin embargo, no hay indicaciones con respecto a la procesabilidad y capacidad de extrusión.

30 El documento US 2002/0143123A1 describe LLDPE "sustancialmente no mezclado" o "sustancialmente sin mezclar", que tienen una relación de índice de fusión  $I_{21}/I_2$  ( $MIR \equiv HLMI/MI_2$ ) en el intervalo de 40-90 en un MI de 0,7 g/10 min, como realizaciones que tienen menos del 10 % en peso, o menos del 5 % en peso, o menos del 3 % en peso, o del 0 % en peso de un polímero ramificado separado, por ejemplo, LDPE, en el que dicho copolímero tiene una resistencia de fusión (MS) en el intervalo de 5 a 20 cN.

35 El documento EP0095253A1 describe mezclas de LLDPE y LDPE para propiedades mecánicas mejoradas y buenas en las que el polímero de alta presión tiene un índice de fusión superior a 6 y no superior a 20, y una relación de índice de fusión  $I_{21}/I_2$  ( $MIR \equiv HLMI/MI_2$ ) por debajo de 50,0. Sin embargo, no hay indicaciones con respecto a la elasticidad de fusión y las características de resistencia de fusión del polímero de alta presión que sean novedosas en la invención.

40 Para aplicaciones de recubrimiento por extrusión, el documento EP1777238B describe mezclas de un polímero de olefina preparado en presencia de un catalizador de metal de transición con el 5-40 % en peso de LDPE que tienen un índice de fusión ( $MI_2$ ) en el intervalo de 2,5-10, en el que las propiedades reológicas de este último se caracterizan por promedios de muy alto peso molecular ( $M_w = 400-600$  kg/mol, y  $M_z = 2000-4000$  kg/mol) y una distribución de peso molecular muy amplia (índice de polidispersidad  $M_w/M_n$  en el intervalo 20-50) medido por la Cromatografía de exclusión por tamaños clásica (SEC), o Cromatografía de permeación en gel clásica (GPC), con un método de calibración convencional que usa patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho.

45 Sin embargo, todavía existe una demanda de polímeros que tengan un equilibrio mejorado de propiedades (procesabilidad/mecánica/capacidad de extrusión), en particular para aplicaciones de películas.

50 Ahora hemos encontrado sorprendentemente que se pueden preparar mezclas de polímeros en base a LLDPE y LDPE en los que los LDPE están presentes en pequeñas cantidades en comparación con las mezclas conocidas anteriores. Los LLDPE tienen una distribución de peso molecular estrecha pero tienen un índice de fusión y propiedades reológicas de fusión únicos, lo que da lugar a mezclas mejoradas, en particular para aplicaciones de películas de alto rendimiento.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de polímeros que comprende

## ES 2 685 520 T3

(a) del 90-97 % en peso de un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, dicho copolímero que tiene

- 5 (i) una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g·cm<sup>-3</sup>,  
(ii) un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $Ml_2 < 5$  g/10 min, y  
(iii) una distribución del peso molecular ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo 2,0-5,0, y

(b) del 3-10 % en peso de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene

- 10 (i) una densidad de 0,910 a 0,920 g·cm<sup>-3</sup> y  
(ii) un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $Ml_2$  en el intervalo de 3 a 6 g/10 min, y  
(iii) un módulo elástico de fusión  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) en el intervalo de 150-185 Pa a 190 °C, en el que la suma de (a) y (b) es del 100 %.

Los copolímeros del componente (a) de las mezclas de polímeros de la presente invención tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,912-0,935 g·cm<sup>-3</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 0,915-0,935 g·cm<sup>-3</sup> y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,916-0,926 g·cm<sup>-3</sup>.

15 Los copolímeros del componente (a) tienen preferiblemente un módulo elástico de fusión  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) a 190 °C en el intervalo de 25-70 Pa, y lo más preferiblemente en el intervalo de 30-70 Pa.

Los copolímeros del componente (a) tienen preferiblemente un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $Ml_2$  en el intervalo de 0,1-4,0 g/10 min, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5-3,0 g/10 min.

20 Los copolímeros del componente (a) tienen una relación de índice de fusión  $I_{21}/I_2$  ( $MIR \equiv HLMI/Ml_2$ ) de menos de 35, y preferiblemente de más de 15, y lo más preferiblemente en el intervalo de 18-25, y lo más preferiblemente en el intervalo de 19-23.

Los copolímeros del componente (a) preferiblemente tienen una distribución de pesos moleculares ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo de 2,0 a 4,2, más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 4,2 y lo más preferiblemente en el intervalo de 3,0-4,0.

25 Los copolímeros del componente (a) normalmente exhiben una energía de activación de flujo ( $E_a$ ) a 190 °C en el intervalo de 28-45 kJ/mol, más preferiblemente en el intervalo de 30-40 kJ/mol y lo más preferiblemente en el intervalo de 30-35 kJ/mol.

Los copolímeros del componente (a) normalmente exhiben un Índice de ramificación (por SEC/MALLS) o Factor de contracción de ramificación,  $g < 1$ , preferiblemente en el intervalo de 0,80-0,92.

30 Los copolímeros del componente (a) normalmente exhiben un Índice de ramificación que se ha corregido empíricamente para el efecto de la ramificación de cadena corta,  $g_{\text{corregido}} < 1$ , o un Factor de contracción de ramificación de cadena larga equivalente,  $g_{LCB} < 1$ , ambos preferiblemente en el intervalo de 0,80-0,99 y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,84-0,99.

35 Los copolímeros del componente (a) de las mezclas exhiben derivados de presión de resistencia de fusión a 190 °C,  $\delta(MS)/\delta P$ , en el intervalo de 0,10 a 0,45 y preferiblemente en el intervalo de 0,15 a 0,25 cN/MPa, en el que MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y P es la presión de extrusión del copolímero en MPa.

Los copolímeros del componente (a) de las mezclas también exhiben una derivada de la resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento a 190 °C,  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  en el intervalo de 1,5-6,0 cN y lo más preferiblemente en el intervalo de 2,5-5,0 cN, en el que MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento capilar del copolímero en s<sup>-1</sup>.

40 El componente de LDPE (b) de las mezclas de polímeros tiene preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,912-0,918 g·cm<sup>-3</sup>, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,914 a 0,918 g·cm<sup>-3</sup>.

El componente de LDPE (b) tiene un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $Ml_2$  en el intervalo de 3 a 6 g/10 min.

45 El componente de LDPE (b) preferiblemente tiene un índice de fusión de alta carga (190 °C/2,16 kg), (HLMI) en el intervalo de 80-160, más probablemente en el intervalo de 100-160, y lo más preferiblemente en el intervalo de 130-160 g/10min.

El componente de LDPE (b) tiene preferiblemente una relación de índice de fusión,  $I_{21}/I_2$  ( $MIR \equiv HLMI/Ml_2$ ), a 190 °C

en el intervalo de 35-54, y lo más preferiblemente en el intervalo 35-45.

El componente de LDPE (b) preferiblemente tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo 5-15, más preferiblemente en el intervalo 7-14.

5 El componente de LDPE (b) tiene un módulo elástico de fusión  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) a 190 °C en el intervalo de 150-185 Pa.

El componente de LDPE (b) normalmente exhibe una energía de activación de flujo ( $E_a$ ) a 190 °C en el intervalo de 40-60 kJ/mol, más preferiblemente en el intervalo de 40-55 kJ/mol y lo más preferiblemente en el 45-55 kJ/mol.

10 El componente de LDPE (b) tiene preferiblemente una resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100  $s^{-1}$ , **MS** (100  $s^{-1}$ ) a 190 °C de  $\geq 10$  cN, más preferiblemente de  $\geq 12$  cN y lo más preferiblemente en el intervalo de 12-20 cN.

El componente de LDPE de las mezclas de la presente invención preferiblemente tiene una relación en peso molecular promedio en peso,  $M_{w-LS}/M_{w-calib} > 2,5$  y más preferiblemente superior a 3.

$M_{w-LS}/M_{w-calib}$  representa la relación de peso molecular promedio en peso determinada por el uso de SEC/MALLS, cuyos detalles completos se proporcionan en la sección experimental.

15 Las nuevas mezclas poliméricas de la presente invención comprenden preferiblemente el 92-97 % en peso del componente (a) y el 3-8 % en peso del componente (b), más preferiblemente comprenden el 93-96 % en peso del componente (a) y el 4-7 % en peso del componente (b).

20 Las mezclas de la presente invención comprenden características de los componentes individuales (a) y (b) para proporcionar las ventajas técnicas de un excelente comportamiento de procesamiento y extrusión sin poner en peligro las propiedades mecánicas de las películas resultantes.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan mezclas de polímeros como se ha descrito anteriormente en el que el componente (a) tiene una derivada de la presión de resistencia de fusión a 190 °C  $\delta(MS)/\delta P$  en el intervalo de 0,10 a 0,45 y el componente (b) tiene una resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100  $s^{-1}$ , **MS** (100  $s^{-1}$ ) a 190 °C de  $\geq 10$  cN.

25 Las mezclas también comprenden aquellas en las que el componente (a) tiene un Factor de contracción de la ramificación de cadena larga,  $g_{LCB} < 1$  y el componente (b) tiene una relación de peso molecular promedio en peso,  $M_{w-LS}/M_{w-calib} > 2,5$ .

30 Las mezclas también comprenden aquellas en las que el componente (a) tiene una relación de índice de fusión  $I_{21}/I_2$  de menos de 35 y el componente (b) tiene un índice de fusión de alta carga, HLMI (190 °C/21,6 kg) en el intervalo de 80-160.

Las mezclas también comprenden aquellas en las que el componente (a) tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo de 2,0 a 4,2 y el componente (b) tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo de 5-15.

35 Los copolímeros del componente (a) de la presente invención pueden prepararse normalmente mediante el uso de sistemas catalíticos que comprenden compuestos de metal de transición. Los compuestos de metal de transición se pueden usar en presencia de un cocatalizador adecuado y pueden estar soportados.

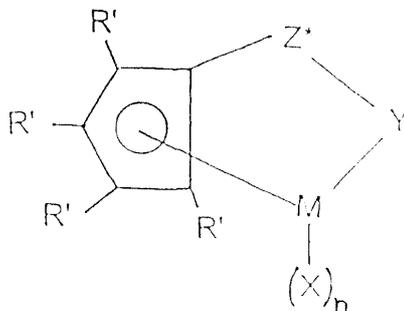
Los copolímeros del componente (a) se preparan más preferiblemente mediante el uso de sistemas catalíticos de metaloceno.

40 Un sistema catalítico preferido para fabricar los copolímeros de polietileno utilizados en la invención es un sistema catalítico de metaloceno que comprende un complejo de monociclopentadienil metaloceno que tiene una configuración de "geometría restringida" junto con un activador adecuado. Ejemplos de dichos complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido se describen en los documentos EP 416815A, EP 418044A, EP 420436A y EP 551277A. Se sabe que este tipo de sistema catalítico exhibe una alta actividad y da residuos de catalizador relativamente bajos en la resina final.

45 Complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituidos particularmente adecuados se pueden representar por la fórmula general  $CpMX_n$  en la que Cp es un solo grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente unido covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo IVB

enlazado en un modo  $\eta^5$  de enlace al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X en cada caso es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y ligandos neutros de base de Lewis que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



en la que:-

R' en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, dicho R' que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en el que R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo condensado;

X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos que no son de hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR\*, -PR\*,

M es hafnio, titanio o zirconio,

Z\* es  $\text{SiR}^*_2$ ,  $\text{CR}^*_2$ ,  $\text{SiR}^*_2 \text{SiR}^*_2$ ,  $\text{CR}^*_2 \text{CR}^*_2$ ,  $\text{CR}^*=\text{CR}^*$ ,  $\text{CR}^*_2 \text{SiR}^*_2$  o

$\text{GeR}^*_2$ , en la que:

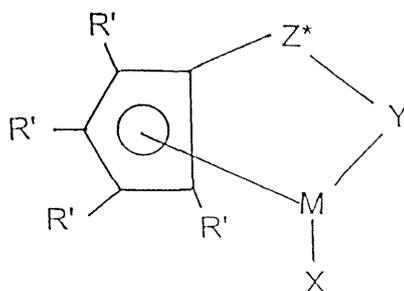
R\* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, dicho

R\* que tiene hasta 10 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R\* de Z\* (cuando R\* no es hidrógeno), o un grupo R\* de Z\* y un grupo R\* de Y forman un sistema de anillo,

y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido) dimetil (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) silanotitanio.

Los complejos de metaloceno particularmente preferidos para su uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención se pueden representar mediante la fórmula general:



en la que:-

R' cada vez que aparece se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano y combinaciones de los mismos, dicho R' que tiene hasta 20 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en el que R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo

condensado;

X es un grupo dieno unido en  $\eta^4$  neutro que tiene hasta 30 átomos que no son de hidrógeno, que forma un complejo  $\pi$  con M;

Y es -O-, -S-, -NR\*, -PR\*-,

5 M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +2;

Z\* es SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub>, CR\*<sub>2</sub>CR\*<sub>2</sub>, CR\*=CR\*, CR\*<sub>2</sub>SiR\*<sub>2</sub> o

GeR\*<sub>2</sub>, en la que:

R\* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado y combinaciones de los mismos, dicho

10 R\* que tiene hasta 10 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R\* de Z\* (cuando R\* no es hidrógeno), o un grupo R\* de Z\* y un grupo R\* de Y forman un sistema de anillo.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- $\eta^4$ -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- $\eta^4$ -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- $\eta^4$ -2,4-hexadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,3-pentadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- $\eta^4$ -1,4-bis (trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- $\eta^4$ -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,3-pentadieno; s-cis- $\eta^4$ -1,4-bis (trimetilsilil)-1,3-butadieno, dicho grupo dieno s-cis que forma un complejo  $\pi$  como se define en el presente documento con el metal.

15

Lo más preferible es que R' sea hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo o fenilo o que 2 grupos R' (excepto hidrógeno) estén unidos, siendo de este modo la totalidad del grupo C<sub>5</sub>R'<sub>4</sub>, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, terahidrofluorenilo, u octahidrofluorenilo.

20 Los grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- en las que R'' es hidrocarbilo C<sub>1-10</sub>.

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

25 Los complejos específicos que se pueden usar son los divulgados en el documento WO 95/00526 y estos se incorporan en el presente documento como referencia. Un complejo particularmente preferido es (t-butilamido) (tetrametil- $\eta^5$ -ciclopentadienil) dimetil silanotitanio- $\eta^4$ -1,3-pentadieno.

Los cocatalizadores adecuados para su uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son los que se usan normalmente con los complejos de metalloceno anteriormente mencionados. Estos incluyen aluminoxanos tales como metil aluminoxano (MAO), boranos tales como tris (pentafluorofenil) borano y boratos.

30 Los aluminoxanos son bien conocidos en la técnica y preferiblemente comprenden alquil aluminoxanos oligoméricos lineales y/o cíclicos. Los aluminoxanos se pueden preparar de varias maneras y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialkilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático. Un aluminoxano preferido es metil aluminoxano (MAO).

35 Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro, en particular, compuestos de triarilboro. Un compuesto de triarilboro particularmente preferido es el tris (pentafluorofenil) borano.

Otros compuestos adecuados como cocatalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión normalmente es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión normalmente es una especie voluminosa no coordinante compatible capaz de estabilizar el catión.

Dichos cocatalizadores pueden representarse por la fórmula:

40  $(L^*-H)_{+d}(A^{d-})$

en la que:

L\* es una base de Lewis neutra

(L\*-H)<sub>+d</sub> es un ácido de Bronsted

A<sup>d-</sup> es un anión compatible no coordinante que tiene una carga de d- y

45 d es un número entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico se puede seleccionar del grupo que consiste en cationes ácidos, cationes de carbonio, cationes de sililio, cationes de oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Los cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes de amonio sustituidos con trihidrocarbilo, por ejemplo trietilamonio, tripropilamonio, tri (n-butil) amonio y similares. También son adecuados los cationes de N-dialquililanilinio tales como los cationes de N,N-dimetilanilinio.

- 5 Los compuestos iónicos preferidos usados como cocatalizadores son aquellos en los que el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituida con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Los boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

- 10 tetrafenilborato de trietilamonio  
tetrafenilborato de trietilamonio,  
tetrafenilborato de tripropilamonio,  
tetrafenilborato de tri (n-butil) amonio,  
tetrafenilborato de tri (t-butil) amonio,  
tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,  
tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,  
15 tetraquis (pentafluorofenil) borato de trimetilamonio,  
tetraquis (pentafluorofenil) borato de trietilamonio,  
tetraquis (pentafluorofenil) borato de tripropilamonio,  
tetraquis (pentafluorofenil) borato de tri (n-butil) amonio,  
tetraquis (pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio,  
tetraquis (pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio.

- 20 Un tipo preferido de cocatalizador adecuado para su uso con los complejos de metalloceno comprende compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en el que el anión tiene al menos un sustituyente que comprende un resto que tiene un hidrógeno activo.

Los cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en el documento WO 98/27119, cuyas partes relevantes se incorporan en el presente documento como referencia.

- 25 Los ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil (hidroxifenil) borato  
tri (p-tolil) (hidroxifenil) borato  
tris (pentafluorofenil) (hidroxifenil) borato  
tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato

- 30 Los ejemplos de cationes adecuados para este tipo de cocatalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

Son particularmente adecuados aquellos cationes que tienen cadenas de alquilo más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis (alquilo de sebo hidrogenado) metilamonio y similares.

- 35 Los cocatalizadores preferidos particulares de este tipo son tris (pentafluorofenil) 4-(hidroxifenil) boratos de alquilamonio. Un cocatalizador particularmente preferido es el tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato de bis (alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio.

- 40 Con respecto a este tipo de cocatalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un tris (pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) borato de alquilamonio y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano.

Los catalizadores usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden estar soportados adecuadamente.

Los materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o como alternativa se pueden usar soportes poliméricos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

- 45 El material de soporte más preferido para su uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el método de la presente invención es la sílice. Los soportes adecuados son sílices que tienen un diámetro medio (d<sub>50</sub>) de 20 a 70 μm, preferiblemente de 30 a 60 μm. Los soportes particularmente adecuados de este tipo son las sílices Grace Davison D948 o Sylopol 2408, así como la sílice PQ Corporation ES70 o ES757.

- 5 El material de soporte puede someterse a un tratamiento térmico y/o tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Normalmente, los agentes de deshidratación química son hidruros metálicos reactivos, alquilos de aluminio y haluros. Antes de su uso, el material de soporte puede someterse a tratamiento de 100 °C a 1000 °C y preferiblemente de 200 a 850 °C en una atmósfera inerte a presión reducida.
- Los soportes porosos se pretratan preferiblemente con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto de organoaluminio y lo más preferiblemente un compuesto de trialkilaluminio en un disolvente diluido.
- El material de soporte se pretrata con el compuesto organometálico a una temperatura de -20 °C a 150 °C y preferiblemente de 20 °C a 100 °C.
- 10 Los catalizadores particularmente adecuados para su uso en la preparación de los polvos de polietileno de la presente invención son complejos de metaloceno que se han tratado con monómeros polimerizables. Nuestras solicitudes anteriores WO 04/020487 y WO 05/019275 describen composiciones de catalizador soportadas en las que se usa un monómero polimerizable en la preparación del catalizador. Los monómeros polimerizables adecuados para su uso en este aspecto de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno y monómeros polares, por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. Los monómeros preferidos son aquellos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, en particular, etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno. Como alternativa, se puede usar una combinación de uno o más monómeros, por ejemplo, etileno/1-hexeno. El monómero polimerizable preferido es 1-hexeno.
- 15 El monómero polimerizable se usa adecuadamente en forma líquida o como alternativa se puede usar en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, heptano.
- 20 El monómero polimerizable se puede añadir al cocatalizador antes de la adición del complejo de metaloceno o como alternativa el complejo se puede pretratar con el monómero polimerizable.
- Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente en procesos realizados en la suspensión o en la fase gaseosa.
- 25 Un proceso en suspensión normalmente usa un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas desde aproximadamente 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, pero preferiblemente de aproximadamente 60 °C a 100 °C. Los reactores de bucle son ampliamente utilizados en los procesos de polimerización en suspensión.
- 30 Los copolímeros novedosos se preparan más adecuadamente en un proceso en fase gaseosa. Los procesos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y  $\alpha$ -olefinas, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno son bien conocidos en la técnica.
- 35 Las condiciones operativas típicas para la fase gaseosa son de 20 °C a 100 °C y lo más preferiblemente de 40 °C a 85 °C con presiones desde subatmosférica hasta 100 bar.
- Los procesos en fase gaseosa particularmente preferidos son los que funcionan en un lecho fluidizado. Ejemplos de dichos procesos se describen en los documentos EP 89691A y EP 699213A, siendo este último un proceso particularmente preferido.
- 40 Los polímeros de polietileno de baja densidad (LDPE) del componente (b) de las mezclas de polímeros de la presente invención se pueden preparar por métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo se pueden preparar mediante el uso de tecnología de alta presión en autoclave o mediante tecnología de reactor tubular. Se prefiere la tecnología de alta presión en autoclave.
- 45 El LDPE puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y comonómeros que incluyen vinilo polar, dienos conjugados y no conjugados, ácidos vinílicos, ésteres vinílicos, vinilsilanos y similares. El LDPE también puede comprender terpolímeros. Los LDPE más preferidos son homopolímeros.
- 50 El uso de las nuevas mezclas de la presente invención da lugar a menores presiones de extrusión así como a una reducción en la carga del motor y el consumo de energía incluso para aquellas mezclas que contienen una baja cantidad del componente de LDPE. La selección del componente de LLDPE también aporta ahorro de energía adicional en comparación con los LLDPE de la técnica anterior. Las mayores resistencias de fusión del componente de LDPE también conducen a mejoras en la procesabilidad de la película, a una estabilidad mejorada de la burbuja así como a mayores velocidades de extrusión.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de polímeros que comprende el 3 %-10 % en peso de un LDPE, dicha mezcla que tiene:

- 5 (i) Una elasticidad de fusión a 190 °C,  $G' (G'' = 500 \text{ Pa}) \leq 110 \text{ Pa}$ , preferiblemente en el intervalo de 40-80 Pa y lo más preferiblemente en el intervalo de 40-70 Pa,  
 (ii) resistencias de fusión a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  a 190 °C,  $MS (100 \text{ s}^{-1}) \geq 4,8 \text{ cN}$ , preferiblemente en el intervalo de 5,6 a 9,0 cN y lo más preferiblemente en el intervalo de 5,7 a 8,0 cN, y  
 (iii) una derivada de la resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento a 190 °C,  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma}) \geq 5 \text{ cN}$ , preferiblemente en el intervalo de 5,0-7,0 cN.

10 Las mezclas de polímeros de la presente invención se pueden usar para aplicaciones bien conocidas en la técnica, por ejemplo, películas.

Las películas pueden formarse mediante procesos de extrusión convencionales, por ejemplo, soplado de película, colada de película o laminación de película. Las mezclas de la presente invención son particularmente ventajosas para procesos de extrusión de película soplada. Las mezclas de polímeros se pueden usar como componentes de películas monocapa o multicapa.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película que comprende una mezcla de polímeros como se ha descrito anteriormente.

En particular, la presente invención comprende además una película que comprende una mezcla de polímeros que comprende

20 (a) del 90-97 % en peso de un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, dicho copolímero que tiene

- (i) una densidad en el intervalo de  $0,910$  a  $0,940 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  
 (ii) un índice de fusión ( $190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$ ),  $MI_2 < 5$ , y  
 (iii) una distribución del peso molecular ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo  $2,0$ - $5,0$ , y

(b) del 3-10 % en peso de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene

- 25 (i) una densidad de  $0,910$  a  $0,920 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  
 (ii) un índice de fusión ( $190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$ ),  $MI_2 > 2$  y  
 (iii) un módulo elástico de fusión  $G' (G'' = 500 \text{ Pa}) \geq 140 \text{ Pa}$  a 190 °C,

en el que la suma de (a) y (b) es del 100 %.

30 Las películas así obtenidas de la mezcla del componente de LLDPE (a) y el componente de LDPE (b) tienen propiedades mecánicas (resistencia al impacto por caída de un dardo, resistencia al desgarro MD, resistencia a la perforación) de al menos el 50 %, preferiblemente en el intervalo del 60-95 %, y más preferiblemente en el intervalo del 70-90 % de las obtenidas en una película similar soplada con el componente de LLDPE puro (sin mezclar) (a). Las películas exhiben propiedades ópticas mejoradas, en particular cuando el componente de LDPE está presente en cantidades más bajas. Se puede observar una resistencia a la rotura mejorada en dirección transversal y una mayor contracción, lo que redundará en beneficio de las aplicaciones de película retráctil.

35 La capacidad de extrusión de las películas de la presente invención se caracteriza por un índice de energía que es al menos del 5 %, preferiblemente en el intervalo del 5-11 % y más preferiblemente en el intervalo del 6-10 %, más bajo que el polímero original (o componente no mezclado (a)) durante el proceso de extrusión de la película soplada. Esto es particularmente aplicable a mezclas en las que el copolímero del componente (a) tiene una densidad en el intervalo de  $0,916$  a  $0,926 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Además, las películas se pueden extruir a una temperatura más alta y a una altura de línea de congelación baja con la adición de LDPE de acuerdo con la invención a una concentración tan baja como del 5 % en peso.

La presente invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

#### Métodos de prueba (polímeros)

45 Índice de fusión: El  $MI_2 (190 \text{ °C}/2,16 \text{ kg})$  y el  $HLMI (190 \text{ °C}/21,6 \text{ kg})$  se midieron de acuerdo con los procedimientos de la norma ISO 1133 a 190 °C usando cargas de 2,16 kg y 21,6 kg, respectivamente.

La densidad del polietileno se midió de acuerdo con la norma ISO 1183-1 (Método A) y la placa de muestra se preparó de acuerdo con la norma ASTM D4703 (Condición C) en la que se enfrió bajo presión a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min desde 190 °C a 40 °C. Las medidas reológicas dinámicas se llevan a cabo, de acuerdo con la norma ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido térmicamente estable a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión, debidamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. Las placas se cierran con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y se recorta el polímero sobrante en la circunferencia de las placas. Se permiten otros 10 minutos para la estabilidad térmica y para que la fuerza normal disminuya nuevamente a cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras se hayan equilibrado a 190 °C durante aproximadamente 15 minutos y se procesan bajo una atmósfera completa de nitrógeno.

Dos experimentos de barrido de deformación (SS) se llevan a cabo inicialmente a 190 °C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de par que es superior al 10 % de la escala inferior del transductor, sobre el intervalo de la frecuencia completa (por ejemplo, 0,01 a 100 rad/s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con una baja frecuencia aplicada de 0,1 rad/s. Esta prueba se usa para determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada se encuentre dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no induzcan cambios estructurales en el polímero durante la prueba. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una baja frecuencia aplicada de 0.

Medición del módulo elástico de fusión G' (G" = 500 Pa) a 190 °C:

El experimento de barrido de la frecuencia (FS) se lleva a cabo a 190 °C utilizando el nivel de deformación seleccionado anteriormente y los datos reológicos dinámicos así medidos se analizan utilizando el software del reómetro (por ejemplo, Rheometrics RHIOS V4.4 u Orchestrator Software) para determinar el módulo elástico de fusión G' (G" = 500 Pa) a un valor de referencia constante (500 Pa) de módulo viscoso de fusión (G").

Medida de la Energía de activación de flujo (Ea)

Las propiedades reológicas dinámicas en bruto (por ejemplo, G', G" y η\*) de todos los polímeros se midieron entonces a 170 °C, 190 °C y 210 °C. A cada temperatura, se realizaron escaneos en función de la frecuencia angular de cizallamiento (de 100 a 0,01 rad/s) a una tensión de cizallamiento constante apropiadamente determinada por el procedimiento anterior.

Los datos reológicos dinámicos se analizaron utilizando el software Rheometrics (TA Orchestrator). Se seleccionaron las siguientes condiciones para la superposición de tiempo-temperatura (t-T) y la determinación de las energías de activación de flujo (Ea) a 190 °C de acuerdo con una ecuación de Arrhenius,  $a\tau = \exp(E_a/kT)$ , que relaciona el factor de desplazamiento (aτ) con Ea:

Parámetros reológicos:	G'(ω), G"(ω) y η*(ω)
Temperatura de referencia:	190 °C
Método de desplazamiento:	2D (es decir, desplazamientos horizontales y verticales) Minimización
Método de cálculo:	Minimización Residual
Exactitud del desplazamiento:	Alta
Modo de interpolación:	Interpolación cúbica

Reometría extensible Rheotens

La resistencia de fusión del polímero se mide a 190 °C, utilizando un reómetro extensible GöttfertRheotens colocado debajo de un Reómetro Capilar GöttfertRheotester 2000 (12 mm de diámetro del cilindro). Esto se logra mediante la extrusión del polímero a una presión constante (P) a través de una matriz de 1,5 mm de diámetro y 30 mm de longitud, con un ángulo de entrada de 90°. La distancia de la longitud (L) de la línea de centrifugado entre la salida de la matriz y el centro de las ruedas superiores se fija en 101 mm.

Una vez que se selecciona una presión de extrusión, el pistón del reómetro capilar se desplazará a través de su cilindro de 12 mm de diámetro a una velocidad que sea suficiente para mantener esa presión constante utilizando el sistema de presión constante del reómetro. La velocidad nominal de cizallamiento de la pared (γ) para una presión de extrusión dada puede calcularse entonces para el polímero a la presión seleccionada.

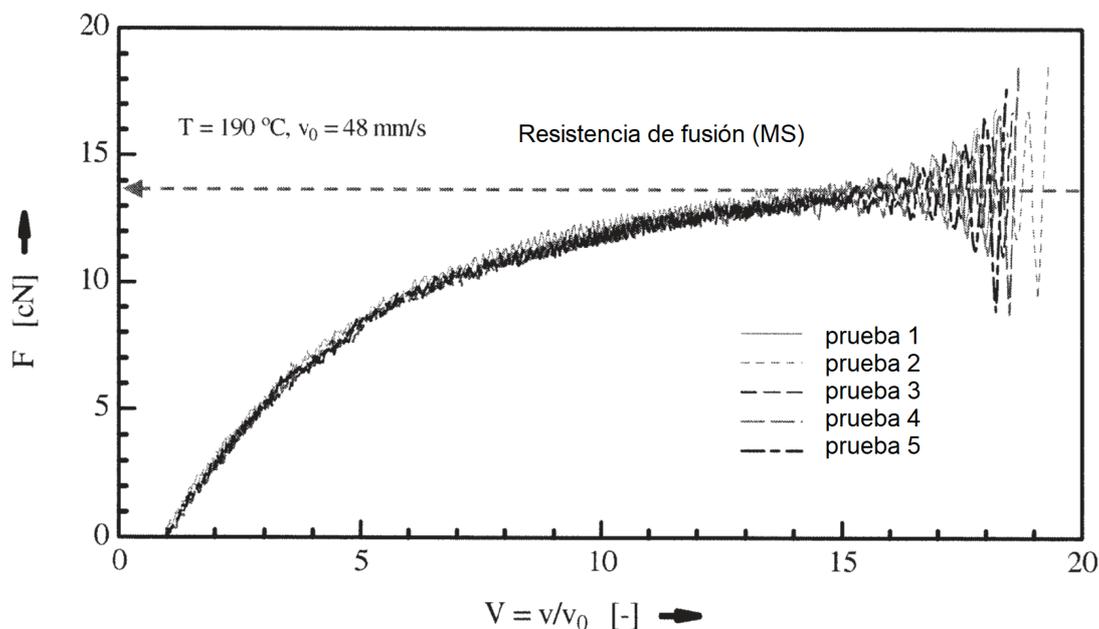
En una prueba de Rheotens, la cadena de polímero se extruye continuamente a una presión de extrusión dada y es recogida por las ruedas Rheotens después de una longitud L de la línea de centrifugado, en la que las ruedas giran

con una velocidad  $v$  en constante aumento y arrastran la cadena de polímero. La resistencia del material contra este descenso se mide entonces por un equilibrio de fuerza en el brazo sobre el que se fijan las ruedas.

Al comienzo del experimento, la velocidad de las ruedas Rheotens se ajusta de tal manera que sea igual a la velocidad real con respecto a la cadena. Por lo tanto, si un material exhibe un extruido que se hincha a la salida de la matriz,  $v_s$  es menor que la velocidad de extrusión  $v_0$  calculada a partir de la salida volumétrica, la densidad y el diámetro de la matriz. La señal del balance de fuerza del transductor es igual a cero en el punto de partida, ya que el material aún no se ha alargado.

La señal de fuerza se puede calibrar con pesos definidos tal como se describe en el documento y el procedimiento del fabricante (Göttfert). La señal de fuerza resultante  $F$  se mide hasta la ruptura de la cadena. La fuerza máxima en la ruptura también se conoce como resistencia de fusión (MS), mientras que la velocidad máxima se denomina capacidad de estiramiento de la masa fundida.

Las mediciones de la resistencia de fusión a menudo se enfrentan a una resonancia de fusión, que es la inestabilidad hidrodinámica que se refleja mediante oscilaciones de fuerza creciente a medida que avanza el alargamiento. Los expertos en la técnica saben que la resistencia de fusión (MS) de una muestra que exhibe resonancia de fusión se puede obtener ajustando una mejor línea a la curva de fuerza-velocidad ( $F$ - $v$ ) de Rheotens desde la región inicial no resonante a través del punto medio de los picos oscilantes (de amplitud creciente a medida que avanza el alargamiento) a lo largo de la región de resonancia hasta el punto de ruptura (ver Figura).



Una vez que se alcanza una presión constante después de lanzar el pistón del reómetro capilar, se establece el cero del instrumento Rheotens en el software; la cadena se corta y se sujeta entre las ruedas giratorias superiores.

La velocidad inicial de la rueda se selecciona para guiar la cadena extruida, es decir, con fuerza cero. En la práctica, es preferible iniciar la prueba a velocidades ligeramente más altas con el fin de lograr un mejor agarre de la cadena cuando comienza a adelgazar y permite alcanzar sin problemas velocidades más altas.

En principio, hay un efecto del peso de la cadena debajo del Rheotens en la medición de la fuerza. Para aliviar este efecto, la cadena se guía manualmente una vez que llega a la mesa (~360 mm por debajo de las ruedas).

El producto extruido se puede extraer con un par de ruedas dentadas a un intervalo de velocidad de aceleración ( $v$ ) de (3-24 mm/s<sup>2</sup>). Las velocidades más bajas dan la mejor resolución, pero una aceleración más alta puede ser útil para posponer la inestabilidad. Se usó una aceleración típica de 3 mm/s<sup>2</sup> cuando se probó a 190 °C. La fuerza de estiramiento ( $F$ ) experimentada por el extruido se mide con un transductor (calibrado apropiadamente de acuerdo con los procedimientos recomendados por el fabricante (Göttfert)) y se registra de acuerdo con la velocidad de estiramiento. La fuerza máxima de ruptura se define como la resistencia de fusión (MS) a una presión de extrusión constante ( $P$ ) o a su velocidad de extrusión correspondiente ( $\dot{\gamma}$ ). Generalmente se seleccionan tres o cuatro presiones de extrusión (6, 8, 12, 16 MPa) para cada polímero dependiendo de sus propiedades de flujo. Para cada

presión de extrusión, se realizan un mínimo de 3 mediciones de la MS y luego se obtiene un valor promedio de MS.

Las funciones derivadas de la presión de extrusión y las resistencias de fusión dependientes de la velocidad de cizallamiento,  $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$  y  $\delta(\text{MS})/\delta(\log\dot{\gamma})$ , para cada polímero se calculan a partir de las pendientes de las gráficas de la **MS** promedio frente a la presión de extrusión (**P**) y frente al logaritmo de la velocidad de cizallamiento ( $\log \dot{\gamma}$ ), por regresión logarítmica lineal y natural, respectivamente. La resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , **MS** ( $100 \text{ s}^{-1}$ ), también se puede calcular a partir de la tendencia/regresión logarítmica natural (Ln) de la gráfica de MS frente a ( $\log\dot{\gamma}$ ): es decir,

$$\text{MS}(\dot{\gamma}) = m \text{Ln}(\dot{\gamma}) + C$$

en la que  $\delta(\text{MS})/\delta(\log\dot{\gamma}) = 2,303 \times m$ , y **MS** ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) =  $m \text{Ln}(100) + C$

10 Análisis de cromatografía de permeación en gel (exclusión por tamaños) a alta temperatura

Las estructuras moleculares de los polímeros se caracterizaron mediante dos sistemas independientes de análisis de cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (o exclusión por tamaños): (i) Una ruta de GPC clásica mediante el método de calibración de poliestireno convencional (PS) para la determinación de la distribución del peso molecular aparente (por ejemplo,  $M_{n-CC}$ , y los valores de la masa molar promedio en peso,  $M_{w-CC}$ ) y (ii) Un aparato de dispersión de luz láser multiangular (SEC/MALLS) para la determinación de la distribución de peso molecular absoluto (por ejemplo, masa molar promedio en número,  $M_{n-LS}$ , y masa molar promedio en peso,  $M_{w-LS}$ ), así como la determinación de la distribución del peso molecular aparente mediante calibración convencional de PS (por ejemplo, masa molar promedio en número,  $M_{n-Calib}$ , y masa molar promedio en peso,  $M_{w-Calib}$ ). Por lo tanto, hay dos conjuntos de parámetros de pesos moleculares aparentes etiquetados apropiadamente de acuerdo con sus sistemas de GPC empleados.

Análisis de cromatografía por permeación en gel (exclusión por tamaños) a alta temperatura por calibración (GPC clásica) para determinar la distribución del peso molecular aparente

La distribución del peso molecular aparente y los promedios asociados y no corregidos para la ramificación de cadena larga se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (o exclusión por tamaños) según la norma ISO16014-1, ISO 16014-2 y 16014-4, utilizando un PL 220 de Polymer Laboratories con 4 columnas WATERS STYRAGEL HMW 6E de 30 cm de longitud y 1 columna de seguridad Waters Styragel 4,6 x 30 mm y un detector de refractómetro diferencial. El disolvente utilizado fue 1,2,4-triclorobenceno a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , que se estabilizó con BHT, de una concentración de 0,2 g/litro y se filtró con un filtro de plata Osmonics Inc. de  $0,45 \mu\text{m}$ . Se prepararon soluciones de polímero con una concentración de 0,8 g/litro a  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora con agitación solo durante los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se estableció en  $400 \mu\text{l}$  y el caudal nominal fue de  $1 \text{ ml/min}$ .

Se construyó una calibración relativa usando 13 patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Patrón de PS	Peso molecular
1	7.520.000
2	4.290.000
3	2.630.000
4	1.270.000
5	706.000
6	355.000
7	190.000
8	114.000
9	43.700
10	18.600
11	10.900
12	6520
13	2950

El volumen de elución, V, se registró para cada patrón de PS. El peso molecular del PS se convirtió entonces al equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink  $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha_{ps} = 0,707$ ,  $k_{pe} = 4,06 \times 10^{-4} \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha_{pe} = 0,725$ . La curva de calibración  $M_{w-PE} = f(V)$  se ajustó entonces con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se realizan con el software Empower 2 de Waters.

Análisis de cromatografía de permeación en gel (exclusión por tamaños) a alta temperatura acoplada a un aparato de dispersión de luz láser multiangular a alta temperatura (SEC/MALLS) para la determinación de la distribución del

peso molecular absoluto

- Las mediciones se llevaron a cabo en un GPC a alta temperatura (PL 220, Varian Inc.) con un refractómetro diferencial de a bordo. Está acoplado a un aparato de dispersión de luz láser multiangular a alta temperatura (MALLS, Dawn EOS, Wyatt Technologies). La temperatura de medición fue de 140 °C, tanto para la muestra como para los compartimentos de la columna, y se usó 1,2,4-triclorobenceno como disolvente, que se destiló al vacío a una presión de 10<sup>-2</sup> mbar o mejor antes de su uso. La temperatura se calibró por termopares en la muestra y el compartimiento del carrusel. El disolvente se desgasificó utilizando el desgasificador incorporado del PL 220. El caudal se seleccionó a 0,5 ml/min y se inyectaron 200 µl de la solución del polímero en el sistema de columnas formado por tres columnas Shodex UT806M (Showa Denko, límite de exclusión determinado para la masa molar de poliestireno 5 × 10<sup>7</sup> g/mol) y una columna de separación de masa molar alta Shodex UT807 (límite de exclusión 2 × 10<sup>8</sup> g/mol). La concentración del polímero eluido de las columnas se midió por medio de dos detectores de concentración usando diferentes técnicas de detección (absorción infrarroja, poliCHAR IR4, y un detector de índice de refracción diferencial, un detector interno del PL 220). Los datos fueron recopilados y procesados utilizando el software Wyatt Astra 4.73. Se usaron los 18 ángulos de MALLS para evaluar los datos.
- 15 Las soluciones de los polímeros se prepararon en viales de muestra individuales de la siguiente manera: se pesaron aproximadamente 12 mg de polímero en el vial y se añadieron 4 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), estabilizado con el 0,1 % en peso de Irganox 1035. Las muestras se dejaron disolver durante tres horas a 160 °C. El proceso de solución se facilitó con una ligera agitación manual. Las muestras no se filtraron. Después de la disolución que se controla mediante una inspección visual, las soluciones se transfieren a viales de medición precalentados de 2 ml de contenido y se colocan en la toma de muestras automática del aparato HT-GPC. Se realizaron dos inyecciones de viales individuales (duración del ciclo de recolección de 105 minutos cada una) de cada solución para garantizar la reproducibilidad, que se verificó mediante el uso de la señal en bruto de los MALLS y la señal de concentración del detector de IR. Además, no se encontró ninguna influencia significativa del tiempo de residencia en el aparato HT-GPC (que indica que no hay degradación del polímero) para todas las mediciones.
- 25 La recuperación de masa, *r*, de las columnas se define mediante la integración de la señal de concentración de la siguiente manera

$$r = \frac{m_{\text{detectada}}}{m_{\text{inyectada}}} \cdot 100\%$$

Se puede usar la comparación de la masa detectada  $m_{\text{detectada}}$  con la masa inyectada  $m_{\text{inyectada}}$  para evaluar cómo de grande es la cantidad de geles/material insoluble o si el material se está absorbiendo en las columnas.

- 30 La recuperación de masa es alrededor del 90 % o superior para todas las muestras medidas. En mediciones rutinarias, valores del 90 % y superiores son típicos e indican que todo el material disuelto se eluye de las columnas y que no hay geles presentes.

- 35 Se encuentra un valor similar para una distribución de masa molar estrecha ( $M_{w-LS} = 200$  kg/mol,  $M_{z-LS} = 375$  kg/mol y  $M_{w-LS}/M_{n-calib} = 2$ ) de una muestra lineal de homo-polietileno del Grupo de Trabajo de la IUPAC IV 2.2, Subgrupo de Proyecto 5 (denominado patrón lineal **IUPAC 5A**, que fue utilizado y publicado previamente en un artículo de Claus Gabriel, Esa Kokko, Barbro Löfgren, Jukka Seppälä, Helmut Münstedt, " Analytical and Rheological Characterization of Long-Chain Branched Metallocene-catalyzed Ethylene Homopolymers", Polymer 43 (2002) 6383-6390).

Designación	$M_{w-LS}$ , kg/mol (absoluto)	$M_{w-calib}$ , kg/mol (de la calibración)	$M_{n-calib}$ , kg/mol (de la calibración)	$M_{w-LS}/M_{n-calib}$
IUPAC 5A	200 ± 3	200 ± 1	100 ± 2	2,0 ± 0,1

- 40 Los radios de giro para el polietileno **IUPAC 5A** muestran el comportamiento de polímeros lineales, con un valor promedio  $\langle r_g^2 \rangle^{0.5}$  de 45,6 nm, y pueden describirse por una ley de potencia con un exponente de 0,58 [T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, "Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution", Macromolecules 34 (2001) 6812-6820] que está de acuerdo con la bibliografía (P. Tackx y J.C.J.F Tackx, Polymer 39 (1998) 3109-3113).

La recopilación de datos y la evaluación de las mediciones se realizaron bajo ASTRA 4.73 (Wyatt Technologies). La señal de concentración del detector de IR se utilizó en la evaluación de los datos debido a su mayor sensibilidad. La determinación de la masa molar absoluta y del radio de giro  $\langle r_g^2 \rangle^{0,5}$  para cada fracción eluida se realizó en un diagrama de Zimm lineal. Paralelamente, se recogió la misma señal de concentración y se evaluó a través de la curva de calibración que conecta el volumen de elución con la masa molar de patrones de polímero utilizando el software WinGPC 6.20 (Polymer Standard Services).

La GPC se calibró con 13 patrones de poliestireno de Polymer Laboratories, con una distribución de masa molar estrecha caracterizada por valores de  $M_w/M_n$  por debajo de 1,1. La curva de calibración abarca un intervalo de masa molar de 0,58 kg/mol a 11.600 kg/mol, con masas molares individuales a 11.600, 7300, 2750, 1750, 900, 490, 230, 70,95, 30,0, 10,68, 3,95, 1,3 y 0,58 kg/mol.

Los patrones se midieron en tres lotes. La tabla a continuación proporciona las combinaciones y las concentraciones de los patrones utilizados. Los patrones se disolvieron en aproximadamente 7 ml de TCB utilizando el método de disolución similar al de las muestras de polietileno, excepto por que el tiempo de disolución fue de solo 60 minutos. Las concentraciones cromatográficas así utilizadas fueron lo suficientemente bajas para eliminar los efectos de la concentración sobre el peso molecular (efectos del 2º coeficiente viral).

**Designación de los lotes de calibración**

	Patrón, [kg/mol]	Concentración, [mg/ml]
Lote 1	11600	0,5
	1750	0,75
	230	1,5
	10,68	2,5
	0,58	3,0
Lote 2	2750	0,5
	490	0,75
	30	1,5
Lote 3	3,95	3,0
	7300	0,5
	900	0,75
	70,95	1,5
	1,3	3,0

Para las mediciones de muestras de polietileno, la calibración de poliestireno se convirtió en una calibración de polietileno utilizando la técnica de calibración universal. Se usaron los siguientes parámetros de Mark Houwink,  $\alpha_{ps} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha_{pe} = 0,707$ ;  $k_{pe} = 4,06 \times 10^{-4} \text{ dl}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\alpha_{pe} = 0,725$  para corregir los diferentes volúmenes hidrodinámicos de poliestireno y polietileno en solución. Se ha usado el coeficiente de concentración del índice de refracción,  $dn/dc$ , de  $0,104 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ . Todos los cromatogramas se corrigieron con respecto al volumen de elución del patrón interno.

Los desplazamientos multidetectores se determinaron utilizando un PS de distribución estrecha ( $M = 30.000 \text{ g/mol}$ ), de acuerdo con el Método 1 descrito en "Data Interpretation For Coupled Molecular-Weight Sensitive Detectors In SEC – Interdetector Transport Time" por P. Cheung, St. Balke y Th. Mourey, (publicado por Journal Of Liquid Chromatography 15 (1) (1992) 39-69, DOI: 10,1080/10826079208018808). Se realiza de la siguiente manera (característica del software ASTRA):

Los picos del detector IR y RI se desplazan a lo largo del eje del volumen de retención hasta que el pico máximo y el flanco ascendente coinciden con el pico del detector MALLS 90°. El cambio de volumen entre los detectores se almacena en el software.

El sistema SEC/MALLS produce valores de masa molar promedio en número ( $M_n$ ) y de masa molar promedio en peso ( $M_w$ ) absolutos en bruto de la muestra (es decir,  $M_{w-LS}$  y  $M_{n-LS}$ ) del aparato MALLS, y con el método de calibración universal convencional produce también los valores aparentes correspondientes (en concreto,  $M_{w-Calib}$  y  $M_{n-Calib}$ ). La determinación del radio de giro  $\langle r_g^2 \rangle^{0,5}$  para cada fracción eluida también se realizó en un diagrama de Zimm lineal.

La ramificación en el polímero se puede evaluar a partir de la comparación del radio cuadrado medio de giro de la muestra,  $[\langle r_g^2 \rangle]_{br}$ , frente al del patrón lineal IUPAC 5A,  $[\langle r_g^2 \rangle]_{lin}$ , para cada fracción (es decir, con el mismo peso

molecular), produciendo el factor del índice de ramificación (o contracción),  $g$ , de la muestra (BHM Zimm, WH Stockmayer, "The Dimensions of Molecules Containing Branching and Rings", J. Chem. Phys. 17 (12) (1949) 1301-1314):

$$g = \frac{\langle r_g^2 \rangle_{br}}{\langle r_g^2 \rangle_{lin}}$$

- 5 Para moléculas de ramificación corta y larga, normalmente se observa una contracción de las espirales en solución con  $g < 1$ . El número de ramificaciones por molécula, o el número promedio de ramificaciones por 1000 monómeros, también se puede calcular a partir de la relación  $g$ .

Aunque la reología de fusión de un polímero no parece verse significativamente afectada por la presencia de ramificación de cadena corta (SCB), esta última influye en la relación tamaño-masa y por lo tanto en la caracterización de la MWD y la ramificación de cadena larga (LCB) utilizando SEC/MALLS, [por ejemplo, ver T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, "Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution", *Macromolecules* 34 (2001) 6812-6820].

Las cantidades de ramificación corta y larga que contribuyen al índice de ramificación han sido descritas en la bibliografía por la fórmula:

$$15 \quad g = g_{LCB} \times g_{SCB},$$

y hay pocas relaciones teóricas fiables entre el radio de giro ( $r_g$ ) y el contenido de ramificación de cadena corta (SCB) debido a la compleja relación y la interacción de la dimensión polímero con sus entornos (por ejemplo, interacción cadenas de polímero-disolvente, 'bondad' del disolvente, etc.). La corrección del efecto de la SCB sobre el  $r_g$  a menudo se ha hecho empíricamente [por ejemplo, véase Youlu Yu et al., *Polymer* 46 (2005) 5,165 a 5,182), y T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, "Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution", *Macromolecules* 34 (2001) 6812-6820].

El estudio de la bibliografía de Sun et al. sobre la contribución del tamaño-masa de SCB ha demostrado que el índice de ramificación de cadena corta o factor de contracción SCB,  $g_{SCB}$ , de 4 series de copolímeros de etileno ( $M_w/M_n \sim 1,89-4,26$ , con propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno) varía linealmente con la fracción en peso del comonómero, con una pendiente que depende del tipo de comonómero. Por ejemplo, en el caso de los copolímeros 1-hexeno de etileno, las Tablas 1 y 4 de la publicación de Sun et al. arrojaron una relación lineal (con un coeficiente de correlación o determinación,  $R^2 = 0,997$ ) entre el índice de ramificación SCB promedio ( $g_{SCB}$ ) con la fracción en peso (en %) de 1-hexeno en los copolímeros, como se describe en la siguiente ecuación:

$$g_{SCB} = -0,0058 \times [EH] + 0,9771,$$

30 en la que [EH] es la fracción en peso (% en peso) de 1-hexeno en los copolímeros de etileno.

Por consiguiente, para copolímeros de hexeno y etileno en el intervalo similar de  $M_w/M_n$ , uno puede corregir empírica y aproximadamente el efecto de la SCB usando la ecuación anterior para obtener un índice de ramificación media predominante (cuando no completamente) debido a la ramificación de cadena larga, es decir,  $g_{corregido} \cong g_{LCB}$ , para el caso en el que la configuración experimental SEC/MALLS no tiene un detector de IR adicional para mediciones simultáneas de FTIR-SCB, y/o tiene un conjunto adecuado de patrones de PE de SCB para la calibración.

El indicador de la presencia de ramificación de cadena larga (LCB) en el polímero también se puede observar a partir de las diferencias (o la relación,  $M_{w-LS}/M_{w-calib}$ ) entre el peso molecular promedio en peso absoluto ( $M_{w-LS}$ ), medido por el aparato MALLS, y el peso molecular promedio en peso aparente ( $M_{w-calib}$ ), obtenido por la ruta de calibración convencional, usando el mismo sistema SEC/MALLS durante el mismo experimento.

#### 40 Características de la película

Antes de la prueba, todas las películas se almacenaron en una sala acondicionada (23 °C, 50 % de humedad) durante al menos 40 horas después de la extrusión.

La resistencia al impacto por caída de un dardo (DDI) se midió con la norma ISO 7765-1 (1988) (Método A), usando un cabezal de dardo Tufnol (Marca Carp a BS.6128) de 70 g y el diámetro de los pesos incrementales es igual al

diámetro del cabezal de dardo (38,1 mm).

La turbidez por la norma ASTM D1003-92 y el brillo (45°) por la norma ASTM D2457-90.

La resistencia al desgarro (Elmendorf) en las direcciones de la máquina (MD) y transversal (TD) según la norma ASTM D1922-93.

- 5 Las propiedades de tracción (500 mm/min) y el módulo secante (1 %, 5 mm/min) se midieron en un equipo Zwick 1445 con una celda de carga de 1000 N de acuerdo con la norma ISO 527-1 y 3 (1995). Se midieron cinco muestras de película distintas (tipo 2) en las direcciones MD y TD, y se presenta el valor promedio.

- 10 Las mediciones de contracción en las direcciones MD y TD según la norma ISO 14616 (1997) se realizaron después del acondicionamiento en un horno a 160 °C para materiales mezclados que contienen mLLDPE homólogo con una densidad inferior a 922 kg/m<sup>3</sup>, o 170 °C para materiales mezclados que contienen mLLDPE homólogo con una densidad superior a 925 kg/m<sup>3</sup>.

### Ejemplos - Componentes de LLDPE I- IX

- 15 Los componentes de LLDPE I a VI se prepararon mediante la copolimerización de etileno con 1-hexeno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa bajo los ajustes de proceso generales descritos en el documento WO 06/085051 en presencia del catalizador de geometría restringida descrito en el documento WO 2010/000557. Los detalles de las condiciones de polimerización se resumen en la Tabla 1

**TABLA 1**

		I	II	III	IV	V	VI
Diámetro del reactor	m	5	5	5	0,74	5	0,74
Temperatura	°C	80	80	82	80	80	76
Altura del lecho	M	15,2	15,2	15,2	6,0	15,2	5,8
Presión parcial de etileno	Bar	12,0	12,0	12,0	13,2	11,5	12,5
Relación hidrógeno/etileno	bar/bar	0,0031	0,0039	0,0027	0,0025	0,0027	0,0028
Relación hexeno/etileno*	% en peso	8,8	9,3	5,8	7,6	9,6	10,5
Presión parcial de pentano	Bar	2,4	2,4	3,2	2,9	1,5	2,3
Tiempo de residencia	h	5	5	5	4,1	6,5	3,7
Rendimiento espacio-tiempo	kg/h/m <sup>3</sup>	72	72	60	84	55	80
* relación basada en los caudales máxicos de hexeno y etileno en el reactor							

- 20 Los componentes VII, VIII y IX de LLDPE son polietilenos basados en metalloceno disponibles en ExxonMobil Chemical Company con los nombres comerciales Exceed™ 1018-CA, Enable™ 20-05 CH y Enable™ 27-05 CH, respectivamente. Se conoce, a partir de información pública disponible (por ejemplo del documento WO 2009/109367), que los grados Exceed™ son polietilenos de metalloceno lineales sustancialmente libres de ramificación de cadena larga obtenidos en un proceso en fase gaseosa utilizando un componente de metal de transición de bisciclopentadienil zirconoceno sin puentes, mientras que los grados Enable™ son polietilenos lineales ramificados de cadena larga homogéneamente ramificados obtenidos en un proceso en fase gaseosa utilizando un catalizador soportado con un complejo de bis-indenil zirconoceno con puentes.
- 25

**TABLA 2**

LLDPE	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9177	0,9171	0,9256	0,9183	0,9181	0,9127	0,9185	0,9202	0,9273
Contenido de hexeno (% en peso)	7,9	8,7	5,4	8,3	8,0	12,0	n/A	n/A	n/A
MI <sub>2</sub> (190 °C, g/10 min)	1,29	2,08	1,35	0,8	0,95	0,83	1,10	0,50	0,44
HLM <sub>I</sub> (190 °C, g/10 min)	25,2	40,5	28,7	13		16,3	16,1	20	21,0
HLM <sub>I</sub> /MI <sub>2</sub> (= MIR)	19,5	19,5	21,2	22,0		19,6	14,6	40	47,7
G' (G'' = 500 Pa), (190 °C, Pa)	44	30	55	58	64	33	8	116	123
Ea (kJ/mol) 190 °C	32,2	32,3	32	31,7		32	30,5	56	68,7
Resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100 s <sup>-1</sup> , MS (100 s <sup>-1</sup> ), (190 °C, cN)	3,6	2,2		5,1		3,9	3,7	5,6	4,5
Derivada de la resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento, de	3,92	1,83		4,06		3,08	4,31	4,79	3,40

LLDPE	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$\delta(MS)/\delta(\log \bar{y}$ (190 °C, cN)									
Derivada de presión de la resistencia de fusión, $\delta(MS)/\delta(P)$ , (190 °C, cN/MPa)	0,232	0,12		0,195		0,18	0,13	0,367	0,252
$M_{w-cc}$ (kDa) (clásica)	120	111	123	136	115	129	136	116	121
$M_{w-cc}/M_{n-cc}$ (clásica)	3,7	3,7	4,2	3,7	3,8	3,2	2,8	3,3	3,8
$M_{w-LS}/M_{n-calib}$ (SEC/MALLS)*	3,4				4,3				
$M_{w-LS}/M_{w-calib}$ (SEC/MALLS)*	0,98				1,04				
$\langle r_g^2 \rangle^{0,5}$ , (nm)	30				51				
Índice de ramificación o Factor de contracción***, <b>g</b>	0,92				0,88				
Índice de ramificación corregido de SCB, o factor de contracción de LCB, <b>g</b> corregido $\cong g_{LCB}$	0,99				0,95				
$M_{w-LS}$ (kDa) (SEC-MALLS)	109				117				
* en el que $M_{w-LS}$ se midió por MALLS; $M_{w-calib}$ y $M_{n-calib}$ se midieron mediante calibración usando el mismo aparato SEC/MALLS y la configuración experimental como se describe (es decir, no se midieron mediante el procedimiento clásico de GPC).									
*** promedio numérico									

Componentes de LDPE A y B

Los componentes de LDPE A y B se produjeron en un proceso de polimerización en autoclave DuPont de alta presión de reactor dual a una velocidad de producción de aproximadamente 18 toneladas/hora. Las condiciones de polimerización típicas se resumen en la Tabla 3 y las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 4.

5

**TABLA 3**

LDPE A		LDPE B	
<b>Reactor 1</b>		<b>Reactor 1</b>	
Temperatura (°C)	250	Temperatura (°C)	205
Presión (bar)	1450	Presión (bar)	1850
Temp de entrada C <sub>2</sub> (°C)	25	Temp de entrada C <sub>2</sub> (°C)	25
Tiempo de residencia (s)	19	Tiempo de residencia (s)	21
Peróxido	Hexanoato de 'bu-peroxi-3,5,5-trimetilo	Peróxido	Hexanoato de 'bu-peroxi-2-etilo
Agente de transferencia de cadena	propileno	Agente de transferencia de cadena	propileno
<b>Reactor 2</b>		<b>Reactor 2</b>	
Temperatura (°C)	250	Temperatura (°C)	240
Presión (bar)	1450	Presión (bar)	1850
Temp de entrada C <sub>2</sub> (°C)	25	Temp de entrada C <sub>2</sub> (°C)	25
Tiempo de residencia (s)	7	Tiempo de residencia (s)	8
Peróxido	Hexanoato de 'bu-peroxi-3,5,5-trimetilo	Peróxido	Hexanoato de 'bu-peroxi-3,5,5-trimetilo
Agente de transferencia de cadena	propileno	Agente de transferencia de cadena	propileno

**TABLA 4**

LDPE	A	B
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9162	0,9217
M <sub>l2</sub> (190 °C, g/10 min)	3,7	1,4
HLMI (190 °C, g/10 min)	146,2	76
HLMI/M <sub>l2</sub> (= MIR)	39,5	54,3
G' (G'' = 500 Pa) (190 °C, Pa)	153	104

LDPE	A	B
Ea (kJ/mol) 190 °C	50,1	68,5
Resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100 s <sup>-1</sup> , <b>MS</b> (100 s <sup>-1</sup> ), (190 °C, cN)	12,5	7,9
M <sub>n-cc</sub> (kDa) (clásica)	22,5	25,5
M <sub>w-cc</sub> (kDa) (clásica)	212	137
M <sub>z-cc</sub> (kDa) (clásica)	802	458
M <sub>w-cc</sub> /M <sub>n-cc</sub> (clásica)	9,4	5,4
M <sub>w-LS</sub> (kDa) (SEC-MALLS)*	850	210
Factor de Contracción**, g	0,24	0,35
M <sub>w-LS</sub> /M <sub>n-Calib</sub> (SEC/MALLS)*	40,5	10,5
M <sub>w-LS</sub> /M <sub>w-calib</sub> (SEC/MALLS)*	3,35	1,72

\* en el que M<sub>w-LS</sub> se midió por MALLS; M<sub>w-calib</sub> y M<sub>n-calib</sub> se midieron mediante calibración usando el mismo aparato SEC/MALLS y la configuración experimental como se describe (es decir, no se midieron mediante el procedimiento clásico de GPC).  
 \*\* promedio numérico

Las siguientes mezclas de 2 componentes se prepararon por combinación de los copolímeros de LLDPE anteriores y los polietilenos de baja densidad (LDPE) alimentados al extrusor a través de dos alimentadores distintos.

Extrusión de película soplada de composiciones de mLLDPE-LDPE

5 Las películas de monocapa se extruyeron en una extrusora CMG 1200 TSA proporcionada por CostruzioniMeccaniche Gallia:

Diámetro del tornillo	55 mm
Relación L/D del tornillo	30
Diámetro/separación de la matriz	150/2,2 mm
Paquete de pantalla	plano

Las condiciones de extrusión se ajustan (a menos que se indique lo contrario):

Perfil de temperatura del tornillo	200/210/210/220/220 °C
Perfil de temperatura de la matriz	220/220/220/220 °C
Salida* (Q)	50 kg/h
Velocidad de toma de fuerza	30 m/min
Relación de explosión	2,5:1
Temperatura del aire de enfriamiento	20 °C
Ajuste del soplador de aire	22-29 % para mantener la altura de la línea de congelación
Altura de la línea de congelación	430 mm
Espesor de la película	25 µm

(\*: La velocidad de salida, Q y la composición de las mezclas se midieron por la variación del peso real en los alimentadores graduados con escalas de peso. La velocidad del tornillo se varía automáticamente para lograr las velocidades de salida requeridas).

En la Tabla 5 se muestran condiciones de extrusión de película adicionales.

**TABLA 5 - Extrusión de película de mezclas de polímeros**

Ej.	LLDPE	LDPE	LLDPE/LDPE% en peso/% en peso	Temp de fusión (°C)	Presión de fusión (bar)	Carga del motor/amperaje (A)	Velocidad del tornillo (rpm)	Índice de energía (rpmxA/Q)
EC 1	I	A	98:2	217	213	83	51	84,8
2	I	A	95:5	217	213	81	51	82,6
3	I	A	93:7	216	206	80	51	81,1
4	I	A	90:10	217	210	79	51	80,6
EC 5	I	A	80:20	217	204	75	51	76,5
EC	I	ninguno	100:0	217	213	85	52	88,4

ES 2 685 520 T3

Ej.	LLDPE	LDPE	LLDPE/LDPE% en peso/% en peso	Temp de fusión (°C)	Presión de fusión (bar)	Carga del motor/amperaje (A)	Velocidad del tornillo (rpm)	Índice de energía (rpmxA/Q)
6								
EC 7	I	B	95:5	217	212	81	52	84,2
EC 8	I	B	90:10	217	210	79	52	82,2
EC 9*	II	ninguno	100:0	217	162	74	51	75,5
10	II	A	92:8	216	160	71	50	71,4
EC 11	III	ninguno	100:0	217	205	80	52	83,2
12	III	A	95:5	216	201	76	51	77,5
13	III	A	90:10	217	195	73	51	74,5
EC 14	IV	ninguno	100:0	217	270	88	61	107,0
15	IV	A	95:5	217	259	84	61	102,6
EC 16	VI	ninguno	100:0	216	285	100	55	110,0
EC 17**	VII	ninguno	100,0	198	292	91	58	105,6
18	VII	A	95:5	217	254	87	56	97,4
EC 19	VIII	ninguno	100:0	212	232	74	59	87,3
EC 20	IX	ninguno	100:0	217	226	79	58	91,6

\*: para lograr una buena estabilidad de la burbuja, la altura de la línea de congelación debe aumentarse hasta 650 mm (en lugar de 430 mm)

\*\* : la extrusión no fue posible en las condiciones de referencia. La temperatura de extrusión se ha reducido a 200 °C (en lugar de 220 °C).

- Puede verse en la Tabla 5 que se puede observar el uso de las nuevas mezclas de la presente invención, presiones de extrusión más bajas así como una reducción en la carga del motor y el consumo de energía (es decir, menor índice de energía) incluso para aquellas mezclas que contienen una baja cantidad del componente de LDPE (por ejemplo, Ej. 2-4 frente a EC 1, para LLDPE I con LDPE A, y EC 6). La selección del componente I- VI de LLDPE aporta ahorros energéticos adicionales en comparación con los LLDPE VII-IX (es decir, EC 17, EC 19 y EC 20). La selección del LDPE A da lugar a mejoras adicionales en la capacidad de extrusión, en comparación con LDPE B durante la extrusión de película soplada (por ejemplo, mezclas del Ej. 2 y Ej. 4, del 5 % y 10 % de LDPE A con LLDPE I, exhiben índices de energía respectivamente más bajos que los de las correspondientes mezclas del EC 7 y EC 8 de LLDPE I con LDPE B a concentraciones similares).
- 5
- 10 Además, la adición de LDPE A a una concentración tan baja como el 5 % en peso hace posible extruir la película a una temperatura más alta y a una altura de la línea de congelación baja (mezcla Ej. 18 frente a EC 17 y mezcla del Ej. 10 frente al EC 9).

**TABLA 6 - Propiedades de las mezclas de polímeros**

Ej.	LLDPE	LDPE	LLDPE/LDPE	G' (G" = 500 Pa) (Pa)	Resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100 s <sup>-1</sup> , MS (100 s <sup>-1</sup> ), (190 °C, cN)	Derivada de la resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento, δ(MS)/δ(log γ), (190 °C, cN)	Derivada de la presión de la resistencia de fusión, δ(MS)/δ(P), (190 °C, cN/MPa)	Ea (kJ/mol)	Mw (kDa) clásico	Mw/Mn clásico
EC 1	I	A	98:2*	46*						
2	I	A	96:5*	50*					122*	3,8*
3	I	A	93:7*	53*						
4	I	A	90:10**	57	7,1	6,59	0,40			
CE5	I	A	80:20**	68	9,1	5,84	0,37			
EC 6	I	ninguno	100:0	44	3,6	3,92	0,23	32,2	112	3,7
EC 7	I	B	95:5*	50*						
EC 8	I	B	90:10**	56	4,7	2,84	0,22			
EC 9	II	Ninguno	100:0	30				32,3	III	3,7
10	II	A	92:8*	42*						
EC 11	III	Ninguno	100:0	55				32,0	123	4,2
12	III	A	95:5**	60					126	4,5
13	III	A	90:10**	68					130	4,2
EC 14	IV	Ninguno	100:0	58	5,1	4,06	0,20	31,7	136	3,7
15	IV	A	95:5*	65*					139*	3,6*
EC 16	VI	Ninguno	100:0	32	3,9	3,08	0,18			
17	VII	Ninguno	100:0	8	3,7	4,31	0,13	30,5	136	2,8
18	VII	A	95:5*	15*						
EC 19	VIII	Ninguno	100:0	116	5,6	4,79	0,37	56	116	3,3
EC 20	IX	Ninguno	100:0	123	4,5	3,40	0,25	68,7	121	3,8
21	VI	A	95:5***	41	4,8	3,90	0,26			
22	VI	A	90:10***	47	7,4	6,50	0,42			

\* Mezcla preparada durante la extrusión de la película como se indica en la Tabla 5

\*\* mezcla preparada por una sola peletización en una extrusora APV 19TC25 de doble tornillo (diámetro del tornillo: 19 mm, LD = 25) a una velocidad de salida de 1,2 kg/h

\*\*\* mezcla preparada por dos peletizaciones sucesivas en una extrusora Axon 18BX de un solo tornillo (diámetro del tornillo: 18 mm/LD = 30) a una velocidad de salida de 1 kg/h

Puede verse en la Tabla 6 que las mayores resistencias de fusión del LDPE A usadas en las nuevas mezclas de la presente invención también conducirían a mejoras en la procesabilidad de la película, estabilidad de burbujas mejorada y velocidades/temperaturas de extrusión más altas en comparación con LDPE B (por ejemplo, el Ej. 4 exhibe una mayor resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>, MS (100 s<sup>-1</sup>), que los Ejemplos comparativos EC 6, EC 8, EC 14, EC 19 y EC 20).

**TABLA 7 - Propiedades mecánicas de la película**

Ejemplo	Brillo (%)	Turbidez (‰)	Impacto por caída de un dardo(g)	Desgarro MD (g/25 μm)	Desgarro TD (g/25 μm)	Contracción MD (%)	Resistencia a la perforación (N·cm/μm)
EC 1	74	4,5	1550	179	449	7,6	7,0
2	75	4,3	1335	203	509	9,1	10,6
3	75	4,4	950	154	543	10,0	7,2
4	70	5,0	759	161	579	10,5	9,3
EC 5	51	9,4	407	124	594	16,1	9,6
EC 6	74	4,9	1705	201	412	6,1	7,6
EC 7	78	3,9	867	233	534	8,7	7,2
EC 8	79	3,4	777	160	585	9,6	6,4
EC 9*	34	20,4	1356	293	416	4,8	7,7
10	73	5,0	1083	220	463	5,6	6,9
EC 11	63	8,6	180	227	525	11,1***	5,8
12	75	5,5	159	156	539	13,9***	5,8
13	69	6,3	152	163	592	20,1***	5,7
EC 14	73	5,5	1665	181	452	6,5	6,9
15	72	5,2	1030	159	548	8,1	6,9
EC 16	79	3,2	2472	218	309	n/A	n/A
EC 17**	44	15	1540	276	346	n/A	n/A
18	77	4,2	1340	238	392	4,5	10,3
EC 19	60	7,9	800	125	469	14,6	9,2
EC 20	39	14,9	135	78	589	19,8***	5,7

\*: para lograr una buena estabilidad de la burbuja, la altura de la línea de congelación debe aumentarse hasta 650 mm (en lugar de 430 mm)  
 \*\*: la extrusión no fue posible en las condiciones de referencia. La temperatura de extrusión se ha reducido a 200 °C (en lugar de 220 °C)  
 \*\*\*: mediciones de contracción realizadas a 170 °C (en lugar de 160 °C).

**TABLA 8 - Propiedades de tracción de la película**

Ejemplo	Módulo secante (MPa)		Resistencia al rendimiento (MPa)		Resistencia a la tracción en la rotura (MPa)		Elongación en la rotura (%)	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
EC 1	157	166	10,3	11,4	72	69	606	688
2	167	190	10,1	10,4	65	58	585	670
3	161	207	9,8	9,9	57	66	585	700
4	178	207	10,9	10,7	64	59	612	694
EC 5	171	216	11,0	10,4	58	54	647	734
EC 6	154	198	9,9	10,1	63	64	569	671
EC 7	175	199	10,8	9,5	49	47	530	631
EC 8	180	204	11,5	10,6	65	57	636	683
EC 9*	154	157	10,7	10,9	68	67	631	693
10	175	185	10,2	11,5	64	55	669	665
EC 11	231	241	13,7	12,4	59	55	602	722
12	235	428	14,8	10,8	41	37	485	556
13	308	280	15,6	10,9	57	56	652	734
EC 14	179	176	10,0	14,2	60	52	495	607
15	170	232	10,0	15,5	68	40	548	525
EC 16	129	139	9,1	9,8	83	68	512	596
EC 17**	152	154	9,3	13,9	69	63	576	625
18	164	186	10,5	9,3	73	60	625	638
EC 19	191	211	10,9	15	71	63	548	687
EC 20	262	278	14,1	11,4	59	43	549	655

\*: para lograr una buena estabilidad de la burbuja, la altura de la línea de congelación debe aumentarse hasta 650 mm

ES 2 685 520 T3

Ejemplo	Módulo secante (MPa)		Resistencia al rendimiento (MPa)		Resistencia a la tracción en la rotura (MPa)		Elongación en la rotura (%)	
	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
<i>mm (en lugar de 430 mm)</i>								
<i>** la extrusión no fue posible en las condiciones de referencia. La temperatura de extrusión se ha reducido a 200 °C (en lugar de 220 °C).</i>								

5 Puede verse por las Tablas 7 y 8 que el uso de las nuevas mezclas de la presente invención retendría la mayoría de las propiedades mecánicas y de tracción de la película. Por ejemplo, la resistencia al impacto por caída del dardo (DDI) del Ej. 12 con el 5 % de LDPE A mezclado con LLDPE III es aproximadamente el 90 % la del LLDPE III original (sin mezclar) (es decir, EC 11 comparativo). La selección del LDPE A también da lugar a un mejor DDI residual para las mezclas en comparación con LDPE B, es decir, Ej. 3 con el 5 % de LDPE A exhibe un DDI significativamente superior a los de la mezcla comparativa EC 7 con el 5 % de LDPE B en el mismo LLDPE I. Es decir, la primera mezcla (Ej. 3) retiene más del 75 % del DDI del polímero original (o no mezclado) en comparación con aproximadamente el 50 % de reducción del DDI del último (EC 7 comparativo).

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros que comprende
  - (a) del 90-97 % en peso de un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, dicho copolímero que tiene
- 5
  - (i) una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g·cm<sup>-3</sup>,
  - (ii) un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $MI_2 < 5$  g/10 min, y
  - (iii) una distribución del peso molecular ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo de 2,0-5,0, y
- (b) del 3-10 % en peso de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene
  - (i) una densidad de 0,910 a 0,920 g·cm<sup>-3</sup>,
  - (ii) un índice de fusión (190 °C/2,16 kg),  $MI_2$  en el intervalo de 3 a 6 g/10 min, y
  - (iii) un módulo elástico de fusión  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) en el intervalo de 150-185 Pa a 190 °C.
- 10
 

en el que la suma de (a) y (b) es del 100 %.
2. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero del componente (a) tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_{w-cc}/M_{n-cc}$ , por GPC clásica) en el intervalo de 2 a 4,2 y preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 4,0.
- 15
3. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero del componente (a) tiene un módulo elástico de fusión  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa) a 190 °C en el intervalo de 25 a 70 Pa.
4. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el copolímero del componente (a) tiene una relación de índice de fusión  $I_{21}/I_2$  de menos de 35.
- 20
5. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero del componente (a) tiene una energía de activación de flujo ( $E_a$ ) en el intervalo de 28-45 kJ/mol.
6. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero del componente (a) tiene un Factor de contracción de ramificación de cadena larga,  $g_{LCB} < 1$ .
7. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el copolímero del componente (a) tiene una derivada de la presión de resistencia en fusión a 190 °C  $\delta(MS)/\delta P$  en el intervalo de 0,10 a 0,45 en la que MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y P es la presión de extrusión del copolímero en MPa.
- 25
8. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 en la que el copolímero del componente (a) tiene una derivada de resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento a 190 °C  $\delta(MS)/\delta(\log \dot{\gamma})$  en el intervalo de 1,5 a 6,0, en la que MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizallamiento capilar del copolímero en s<sup>-1</sup>.
- 30
9. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polietileno de baja densidad del componente (b) tiene una resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>, **MS** (100 s<sup>-1</sup>) a 190 °C de  $\geq 10$  cN y lo más preferiblemente en el intervalo de 12-20 cN.
10. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polietileno de baja densidad del componente (b) tiene una relación de peso molecular promedio en peso,  $M_{w-LS}/M_{w-calib} > 2,5$  y más preferiblemente superior a 3.
- 35
11. Una mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero del componente (a) se prepara mediante el uso de un sistema catalítico de metaloceno.
12. Una mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende del 92 al 97 % en peso del componente (a) y del 3 al 8 % en peso del componente (b) y preferiblemente del 93 al 96 % en peso del componente (a) y del 4 al 7 % en peso del componente (b).
- 40
13. Una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene:
  - (i) una elasticidad de fusión a 190 °C,  $G'$  ( $G'' = 500$  Pa)  $\leq 110$  Pa, preferiblemente en el intervalo de 40-80 Pa y lo más preferiblemente en el intervalo de 40-70 Pa,

- (ii) una resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , **MS** ( $100 \text{ s}^{-1}$ )  $\geq 5,6 \text{ cN}$ , preferiblemente en el intervalo de  $5,7-9,0 \text{ cN}$  y lo más preferiblemente en el intervalo de  $5,7-8,0 \text{ cN}$ , y
- (iii) una derivada de la resistencia de fusión a una velocidad de cizallamiento a  $190^\circ\text{C}$ ,  $\delta(\mathbf{MS})/\delta(\log\dot{\gamma}) \geq 5 \text{ cN}$ , preferiblemente en el intervalo de  $5,0-7,0 \text{ cN}$ .

5 14. Una película que comprende la mezcla de polímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

15. Una película soplada ( $25 \mu\text{m}$ ) que comprende una mezcla de polímeros de acuerdo con la reivindicación 14 que tiene una resistencia al impacto por la caída de un dardo [ISO 7765-1 (1988) (Método A) de al menos el 50 %, preferiblemente en el intervalo del 60-95 % y lo más preferiblemente en el intervalo del 70-90 % superior a una película que comprende el copolímero del componente (a) de la mezcla sola.