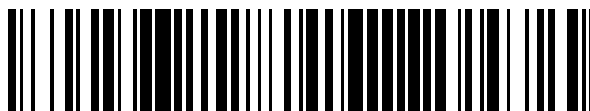


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 157**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08F 110/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2004 E 11190307 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2476728**

54 Título: **Composiciones de polietileno de alta resistencia y de baja turbidez**

30 Prioridad:

**01.12.2003 US 724946**

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

**14.03.2019**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**LUE, CHING-TAI y  
KWALK, TAE HOON**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 704 157 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de polietileno de alta resistencia y de baja turbidez

**Antecedentes**

Campo de la invención

- 5 Esta solicitud se refiere a composiciones de polietileno, preferiblemente a composiciones mezcladas que incluyen dos o más polímeros de polietileno diferentes. Preferiblemente, cada uno de los polímeros individuales tiene una complejidad diferente de ramificación de cadena larga. La composición de la mezcla es preferiblemente sustancialmente lineal, mientras que al menos uno de los polímeros individuales está preferiblemente ramificado, por ejemplo, tiene un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,85 o menos.

- 10 Descripción de la técnica relacionada

Campo de las invenciones

- 15 Otros han preparado composiciones que incluyen polietileno, e informaron varias propiedades de esas composiciones. La bibliografía técnica está repleta de dicha información, que incluye los siguientes artículos: D.L. Cooke and T. Tikuisis, Addition of Branched Molecules and HMW Molecules to Improve Optical Properties of LLDPE (ANTEC, p. 22 (1989)); A.M. Sukhadia, The effects of Molecular Structure, Rheology, Morphology and Orientation on PE blown film properties (ANTEC, p 160 (1998)); F. C. Stehling, C. S. Speed, and L. Westerman, Macromolecules, 14, 698, (1981); A. M. Sukhadia, D. C. Rohlfing, M. B. Johnson, G. L. Wilkes, Journal of Applied Polymer Science, 85, 2396-2411, (2002); M. B. Johnson, G. L. Wilkes, A. M. Sukhadia, D. C. Rohlfing, Journal of Applied Polymer Science, 77, 2845-2864, (2002); E. Andreassen, and A. Larsen, Polymer Engineering and Science, 42, 1082-1097, (2002); and A. Prasad, R. Shroff, S. Rane, G. Beaucage, Polymer, 42, 3103-3113, (2001). Las patentes que describen las composiciones que incluyen polietileno incluyen las Patentes U.S. Nros. 6.388.017 y 5.258.449.

- 20 El documento WO-A-02/04556 describe mezclas de polímero lineal etileno que incluye un primer inter-polímero etileno que tiene un nRSI mayor de 26, un PDI mayor de 3, o menor de 15, un CCLDI mayor de 1,0, o menor de 10,0, y un factor de ramificación menor de 0,7. Estas mezclas de inter-polímeros también incluyen un segundo inter-polímero etileno que tiene un nRSI mayor de 1 o menor de 11, un PDI mayor de 1,5 o menor de 6, un CCLDI mayor de 1 o menor de 20, y un factor de ramificación mayor de factor 0,70, o menor de 1.

- 30 Los esfuerzos para mejorar las composiciones de polietileno, particularmente las composiciones para películas han incluido intentos de obtener polietileno con buenas propiedades ópticas, tales como propiedades de turbidez y resistencia, tal como impacto al dardo. Al menos uno de los inconvenientes de muchas composiciones de polietileno es que los niveles de turbidez mejorados a una rigidez de película determinada tienden a estar acompañados por la pérdida de impacto al dardo y/u otras propiedades de resistencia. Existe la necesidad en este momento de composiciones de polietileno que tengan una combinación particular de propiedades y características deseables. Esas composiciones se describen a continuación.

**Compendio**

- 35 La presente invención proporciona una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o más; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más para la composición; en la que: (e) la composición comprende una mezcla de un primer componente de polietileno y un segundo componente de polietileno; (f) el segundo componente de polietileno está presente en una cantidad menor de 10% en peso; (g) el índice de ramificación de cadena larga promedio del segundo componente de polietileno es menor de 0,85; y (h) el segundo componente de polietileno incluye un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de 0,945 g/cc o más. Se puede proporcionar una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que preferiblemente tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o mayor, (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o mayor; y (e) un índice de ramificación de cadena larga por corte (SLCB) de 0,85 o menor para cualquier porción de la composición que tiene un peso molecular de 100.000 o superior.

- 50 Se puede proporcionar una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que preferiblemente tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o mayor; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más; en la que: (e) una primera porción de moléculas tiene un índice de ramificación de cadena larga por corte de más de 0,90, la primera porción que representa 95,0% en peso o más de la composición; y (1) una segunda porción de moléculas tiene un índice de ramificación de cadena larga por corte de 0,90 o menos, la segunda porción representa más de 0,2% en peso y menos de 5,0% en peso de la composición.

- 55 Se puede proporcionar una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que preferiblemente tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm

(100 gramos/mil) o mayor; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más; en la que: (e) la composición comprende una mezcla de un primer componente de polietileno y un segundo componente de polietileno; (f) el segundo componente de polietileno está presente en una cantidad mayor de 0,1% en peso y menor de 10% en peso; y (g) el índice de ramificación de cadena larga promedio del segundo componente de polietileno es menor de 0,85.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra un gráfico del índice de SLCB versus peso molecular para dos composiciones de mezcla diferentes.

### Descripción detallada

Ahora se proporcionará una descripción detallada. Cada una de las reivindicaciones adjuntas define una invención separada, que a efectos de infracción se reconoce que incluye equivalentes a los diversos elementos o limitaciones especificadas en las reivindicaciones. De acuerdo con el contexto, todas las referencias a continuación de la "invención" pueden en algunos casos referirse a ciertas realizaciones específicas solamente. En otros casos, se reconocerá que las referencias a la "invención" se referirán al tema mencionado en una o más, pero no necesariamente todas, de las reivindicaciones. Cada una de las invenciones se describirá ahora con mayor detalle a continuación, que incluyen realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero las invenciones no se limitan a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona con experiencia ordinaria en la técnica pertinente pueda realizar y utilizar las invenciones, cuando la información de esta patente se combine con la información y la tecnología disponibles.

### Realizaciones específicas

Una o más realizaciones específicas se dirigen a una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que preferiblemente tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o mayor, (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o mayor; y (e) un índice de ramificación de cadena larga por corte de 0,85 o menor para cualquier porción de la composición que tiene un peso molecular de 100.000 o superior.

Alternativamente, el índice de ramificación de cadena larga por corte (también denominado como el índice SLCB) puede ser 0,80 o menor para cualquier porción de la composición que tiene un peso molecular de 100000 o superior. Alternativamente, una composición puede tener un índice de ramificación de cadena larga por corte (SLCB) de 0,75 o menor, o 0,70 o menor, o 0,65 o menor, o 0,60 o menor, para cualquier porción de la composición que tiene un peso molecular de 100000 o superior. Por ejemplo, como se ve en la FIG. 1, las curvas trazadas basadas en datos reales demuestran una pronunciada caída en picada en el índice SLCB graficado a lo largo del eje x, que representa el peso molecular. Se ha observado que ciertas propiedades de la composición se relacionan con la caída en picada como se explica a continuación.

En una o más realizaciones alternativas, los rangos de peso molecular correspondientes a cualquiera de los índices de ramificación de cadena larga por corte mencionados anteriormente puede ser (en vez de 100.000 o superior) 150000 o superior; o 200000 o superior; o 250000 o superior; o 300000 o superior; o 350000 o superior; o 400000 o superior.

En una o más realizaciones alternativas, una composición puede tener una porción representada por cualquiera de los rangos de peso molecular mencionados anteriormente (por ejemplo, que varía del intervalo amplio de 100000 o superior a un intervalo más estrecho de 400000 o superior), y para esta porción del índice de ramificación de cadena larga por corte puede ser cualquiera de los valores listados anteriormente (por ejemplo, que varía de 0,85 o menos a 0,60 o menos). Además (o alternativamente), tal porción puede ocupar una cantidad particular, por ejemplo, por ciento en peso. Por ejemplo, tal porción puede ocupar el porcentaje en peso (5% en peso) o menor de la composición, o una cantidad menor, por ejemplo, 4,5% en peso o menos; 4,0% en peso o menos; 3,5% en peso o menos; 3,0% en peso o menos; 2,5% en peso o menos; 2,0% en peso o menos; 1,5% en peso o menos; 1,0% en peso o menos; o 0,5% en peso o menos.

Una o más realizaciones específicas pueden involucrar una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 100 gramos o más; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más; en la que: (e) una primera porción de moléculas tiene un índice de ramificación de cadena larga por corte mayor de 0,90, la primera porción que representa 95,0% en peso o más de la composición; y (f) una segunda porción de moléculas tiene un índice de ramificación de cadena larga por corte de 0,90 o menos, la segunda porción que representa 5,0% en peso o menos de la composición.

En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente) la segunda porción puede representar 4,5% en peso o menos de la composición; o 4,0% en peso o menos; o 3,5% en peso o menos; o 3,0% en peso o menos; o 2,5% en peso o menos; o 2,0% en peso o menos; o 1,5% en peso o menos; o 1,0% en peso o menos; o 0,5% en peso o menos. Pero en tales realizaciones la segunda porción debe representar

al menos 0,2% en peso de la composición.

5 En otras realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente) la segunda porción de moléculas puede estar presente en cualquiera de las cantidades litadas anteriormente por ejemplo, que varían de 5,0% en peso hasta 0,2% en peso, y tienen un índice de ramificación de cadena larga por corte de 0,85 o menos; o 0,80 o menos; o 0,75 o menos; o 0,70 o menos; o 0,65 o menos; o 0,60 o menos.

10 Una o más realizaciones específicas pueden involucrar una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menor; (b) una turbidez de 10% o menor, (c) un impacto al dardo 100 gramos o más; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más; en la que: (e) la composición comprende una mezcla de un primer componente de polietileno y un segundo componente de polietileno; (f) el segundo componente de polietileno está presente en una cantidad menor de 10% en peso, pero al menos 0,1% en peso y (g) el índice de ramificación de cadena larga promedio del segundo componente de polietileno es menor de 0,85.

15 En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente), el segundo componente de polietileno puede ser (o incluye, o consiste en, o consiste esencialmente en) un polietileno que ocupa 5% en peso o menos de la composición, o menor de 5% en peso de la composición; o cantidades menores, tal como 4,5% en peso o menos de la composición, o 4,0% en peso o menos; o 3,5% en peso o menos; o 3,0% en peso o menos; o 2,5% en peso o menos; o 2,0% en peso o menos; o 1,5% en peso o menos; o 1,0% en peso o menos o 0,5% en peso o menos. Como se discutió en otra parte de la presente, el segundo polietileno tiene preferiblemente un intervalo particular de características físicas y químicas, por ejemplo, densidades y características de ramificación de cadena larga, y la mezcla de composición resultante que incorpora el segundo polietileno también tiene un intervalo preferido de características físicas y químicas, que en ciertas realizaciones incluyen un intervalo preferido de niveles de turbidez y/o impacto al dardo.

20 El segundo componente de polietileno incluye (o es, o consiste en, o consiste esencialmente en) un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad de 0,945 g/cc o más. Los ejemplos de resinas HDPE se identifican a continuación en los Ejemplos.

25 En realizaciones alternativas, el segundo componente de polietileno puede incluir (o es, o consiste o, o consiste esencialmente en) un polietileno lineal de baja densidad y alta presión. (HPLDPE) que tiene una densidad de 0,935 g/cc o menor. Los ejemplos de HP-LDPE se identifican a continuación de los Ejemplos.

30 Como se refleja en los ejemplos, se descubrió sorprendentemente que una composición con un segundo componente de polietileno de alta densidad tenía mejores propiedades que una composición con cantidades comparables de un segundo componente de polietileno de baja densidad hecho de un procedimiento de polimerización de alta presión, tal como el procedimiento de alta presión descrito como "HP-LDPE". Ver, por ejemplo, John Brydson, "Plastics Materials", 7th Ed., Chpt. 10, 1999, Butterworth Heinemann.

35 En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente), el primer componente de polietileno incluye (o es, o consiste en, o consiste esencialmente en) a polietileno con un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más; o 0,96 o más; o 0,97 o más. Un ejemplo de un primer componente de polietileno es Exceed 1018, disponible en ExxonMobil Chemical Co.

40 El segundo componente de polietileno incluye (o es, o consiste en, o consiste esencialmente en) a polietileno con un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,85 o menos; o 0,83 o menos; o 0,80 o menos; o 0,75 o menos; o 0,70 o menos; o 0,65 o menos; o 0,60 o menos.

En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente), el índice de polidispersidad (PDI) del primer componente de polietileno es de 2 a 7.

En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente), el índice de polidispersidad (PDI) del segundo componente de polietileno es de 5 a 25, o de 7 a 15.

45 En una o más realizaciones, la densidad de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente), puede variar de 0,910 a 0,935 g/cc.

50 El índice de ramificación de cadena larga promedio de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente o en otra parte de la presente, en particular, las composiciones que son mezclas de dos o más resinas de polietileno diferentes, puede ser 0,95 o más, o 0,96 o más, o 0,97 o más. Cualquiera composición mezclada que tiene un índice de LCB promedio (g') menor de 0,95 es no conveniente para los fines de la presente.

55 La turbidez de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es 10% o menor. Alternativamente, la turbidez de las composiciones descritas en la presente memoria pueden estar dentro de intervalos que tienen 2, 3, 4 o 5% como límites inferiores y 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10% como límites superiores. En consecuencia, el intervalo preferido más amplio de turbidez es de 2% a 10%, y un intervalo preferido más estrecho es 5% e inferior, o incluso 3% e inferior.

5 El impacto al dardo de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente 5,85 g/μm (150 gramos/mil) o mayor, o incluso mayor, por ejemplo, 7,8 g/μm (200 gramos/mil) o mayor; 9,75 g/μm (250 gramos/mil) o mayor; 11,7 g/μm (300 gramos/mil) o mayor; 13,65 g/μm (350 gramos/mil) o mayor; 15,6 g/μm (400 gramos/mil) o mayor; 17,55 g/μm (450 gramos/mil) o mayor; o 19,5 g/μm (500 gramos/mil) o mayor. En una o más realizaciones, se ha observado una correlación entre la densidad de una composición particular y su impacto al dardo. Es decir, los impactos al dardo para ciertas composiciones descritas en la presente son iguales a una constante C multiplicada por la densidad -144,83, en la que la constante C puede ser 0,00196 o más; o 0,00224 o más; o 0,00252 o más; o 0,0028 o más; y en la que la densidad se expresa en unidades de g/cc y el impacto del dardo se expresa en unidades de g/μm (gramos/mil).

10 La polidispersidad (PDI) de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente de 2 a 7.

15 El desgarro Elmendorf (MD) de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o mayor. Alternativamente, el desgarro Elmendorf (MD) es 5,85 g/μm (150 gramos/mil) o mayor. Preferiblemente, el desgarro Elmendorf (MD) es 6,83 g/μm (175 gramos/mil) o mayor. Los ejemplos de intervalos de desgarro Elmendorf (MD) son los que no tienen límites superiores, con límites inferiores de 3,9 (100), 4,29 (110), 4,68 (120), 5,46 (140), 6,24 (160), 7,02 (180), 7,8 (200), 8,19 (210), 8,58 (220), 9,36 (240), 10,14 (260), 10,92 (280), 11,7 (300), 12,48 (320), 13,26 (340), 14,04 (360), 14,82 (380), 15,6 (400), 16,38 (420), 17,16

20 (440), 17,94 (460), 18,72 (480), o 19,5 (500), (todos en g/μm (gramos/mil)). Por ejemplo, sobre la base de la lista anterior, una realización específica de la composición tiene un desgarro Elmendorf (MD) de 19,15 g/μm (500 gramos/mil) o mayor.

25 El desgarro Elmendorf (TD) de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente 100 gramos/mil o más. Alternativamente, el desgarro Elmendorf (TD) es 5,85 g/μm (150 gramos/mil) o mayor. Preferiblemente, el desgarro Elmendorf (TD) es 6,38 g/μm (175 gramos/mil) o mayor. Los ejemplos de intervalos de desgarro Elmendorf (TD) son los que no tienen límites superiores 3,9 (100), 4,29 (110), 4,68 (120), 5,46 (140), 6,24 (160), 7,02 (180), 7,8 (200), 8,19 (210), 8,58 (220), 9,36 (240), 10,14 (260), 10,92 (280), 11,7 (300), 12,48 (320), 13,26 (340), 14,04 (360), 14,82 (380), 15,6 (400), 16,38 (420), 17,16 (440), 17,94 (460), 18,72 (480), 19,5 (500), 20,28 (520), 21,06 (540), 21,84 (560), 22,62 (580), 23,4 (600), 24,18 (620), 24,96 (640), 25,74 (660), 26,52 (680), 27,3 (700), 28,08 (720), 28,86 (740), 29,64 (760), 30,42 (780), o 31,2 (800) (todo en g/μm (gramos/mil)). Por ejemplo, sobre la base de la lista anterior, una realización específica de la composición tiene un desgarro Elmendorf (TD) de 31,2 g/μm (800 gramos/mil) o mayor.

30 Otra propiedad física es resistencia a la tracción (MD). La resistencia a la tracción (MD) de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente 59,5 MPa (8500 psi) o más. Alternativamente, la resistencia a la tracción (MD) es 66,5 MPa (9500 psi) o más. Preferiblemente, la resistencia a la tracción (MD) es 73,5 MPa (10500 psi) o más. Los ejemplos de intervalos de resistencia a la tracción (MD) son aquellos en límites superiores y límites inferiores de 56 MPa (8000), 63 (9000), 70 (10000), 77 (11000), o 84 MPa (12000 psi).

35 Una propiedad física relacionada es la resistencia a la tracción (TD). La resistencia a la tracción (TD) de cualquiera o todas las composiciones descritas anteriormente (o en otra parte de la presente) es preferiblemente 35 MPa (5000 psi) o más. Alternativamente, la resistencia a la tracción (TD) es 49 MPa (7000 psi) o más. Preferiblemente, la resistencia a la tracción (TD) es 56 MPa (8000 psi) o más. Los ejemplos de intervalos de resistencia a la tracción (TD) son aquellos sin límites superiores y límites inferiores de 45,5 (6500), 52,5 (7500), 59,5 (8500), 66,5 (9500), o 73,5 MPa (10500 psi).

40 En realizaciones alternativas de la composición descrita anteriormente (o en otra parte de la presente) el primer y segundo (o más) componentes de polietileno se puede preparar en reactores separados y posteriormente se mezcla después de completar cada polimerización, para formar la composición mezclada. En otras realizaciones, se puede preparar una composición en la que se mezclan los diferentes componentes in-situ (algunas veces llamado mezcla en reactor). En una o más realizaciones, Las composiciones se preparan en dos reactores, por ejemplo, usando reactores en serie o en reactores individuales, lo que puede incluir el uso de dos o más catalizadores, por ejemplo, un catalizador bimetalico.

### Definiciones y propiedades

45 Varios términos como se usan en la presente se definen a continuación. En la medida en que un término utilizado en una reivindicación no se defina a continuación, o en otra parte de la presente, se le debe dar la definición más amplia que les han dado personas en la técnica pertinente a ese término como se refleja en las publicaciones impresas y las patentes emitidas.

55 Por razones de conveniencia, se identifican varios procedimientos de prueba específicos para determinar propiedades tales como peso molecular, densidad, turbidez, etc. Sin embargo, cuando una persona experta lee esta patente y desea determinar si una composición o polímero tiene una propiedad particular identificada en una

- reivindicación, por ejemplo, densidad o índice de ramificación de cadena larga o peso molecular, entonces se puede seguir cualquier procedimiento o procedimiento de prueba publicado o bien reconocido para determinar esa propiedad, aunque se prefiere el procedimiento específicamente identificado. Se debe interpretar que cada reivindicación cubre los resultados de cualquiera de tales procedimientos, incluso en la medida en que diferentes procedimientos pueden producir resultados o mediciones diferentes. Por lo tanto, un experto en la técnica es esperar variaciones experimentales en las propiedades medidas que se reflejan en las reivindicaciones. Todos los valores numéricos se pueden considerar como "aproximadamente" o "en forma aproximada" el valor declarado, en vista de la naturaleza de las pruebas en general.
- 5 Excepto en la medida en que se especifique la densidad real, el término "baja densidad" significa cualquier densidad menor de 0,940 g/cc, preferiblemente menor de 0,935 g/cc, y con máxima preferencia de 0,910 g/cc a 0,935 g/cc.
- 10 Excepto en la medida en que se especifique la densidad real, el término "alta densidad" significa cualquier densidad de 0,940 g/cc o superior, preferiblemente 0,950 g/cc o superior, más preferiblemente 0,960 g/cc o superior, y con máxima preferencia de 0,945 g/cc a 0,967 g/cc.
- 15 Preferiblemente, cada uno de los polímeros individuales tiene una complejidad diferente de ramificación de cadena larga, y la composición de la mezcla es preferiblemente sustancialmente lineal, aunque ligeramente ramificada, mientras que al menos uno de los polímeros individuales está ramificado, que preferiblemente tiene un índice promedio de 0,85 o menor. El término "sustancialmente lineal" se refiere a cualquier polímero o composición que tiene un índice de ramificación de cadena larga promedio de al menos 0,95 o mayor, sobre la base de los datos medidos, y por lo tanto puede tener ramificación de cadena larga en cierta medida. En contraste, un polímero descrito como "lineal" es uno que no tiene una ramificación de cadena larga detectable (cuantitativa o cualitativamente), preferiblemente que tiene un índice de ramificación de cadena larga de 1,0 (+/- 0,02).
- 20 El término "ramificado" significa que el polímero o la composición identificada como ramificada tiene algún grado de ramificación de cadena larga (detectada cuantitativa o cualitativamente), y preferiblemente tiene un índice de ramificación de cadena larga, sobre la base de datos medidos, de menor de 1,0 (+/- 0,02). El término "ramificado" como se usa en la presente no se refiere a la ramificación de cadena corta, aunque se reconocerá que un material con ramificación de cadena larga también puede tener ramificación de cadena corta. El término "ramificación de cadena corta" debe recibir su definición más amplia que se utiliza en patentes y publicaciones impresas.
- 25 El término "polietileno" significa un polímero obtenido de al menos 50% de unidades derivadas de etileno, preferiblemente al menos 70% de unidades derivadas de etileno, más preferiblemente al menos 80% de unidades derivadas de etileno, o 90% de unidades derivadas de etileno, o 95 % de unidades derivadas de etileno, o incluso 100% de unidades derivadas de etileno. El polietileno en consecuencia puede ser un homopolímero o un copolímero, incluyendo un terpolímero, que tiene otras unidades monoméricas. Un polietileno descrito en la presente puede incluir, por ejemplo, unidades derivadas de un co-monómero que es preferiblemente una  $\alpha$ -olefina, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno o 1-octeno. Otras realizaciones pueden incluir etacrilato o metacrilato. La densidad es una propiedad física de una composición, se determina de acuerdo con la ASTM-D-1505 y se expresa en gramos por centímetro cúbico (o gramos por mililitro).
- 30 La turbidez es una propiedad óptica de una composición, o un polímero, o una película hecha del polímero o composición particular que se caracteriza, se determina de acuerdo con ASTM-D-1003, y se expresa como un porcentaje (%).
- 40 El impacto al dardo es una propiedad mecánica/física de una composición, o un polímero, o una película hecha del polímero o composición particular que se caracteriza, y se determina de acuerdo con ASTM D-1709 66,04 cm (26 pulgadas) y se expresa en la presente en términos de gramos por  $\mu\text{m}$  (gramos por mil) o simplemente "gramos", que, como se usa en la presente, significa brevemente que significa gramos por  $\mu\text{m}$  (gramos por mil), a menos que se indique lo contrario.
- 45 Los valores de desgarro Elmendorf (MD) y desgarro Elmendorf (TD) se refieren a las propiedades de una composición, o un polímero, o una película hecha del polímero o composición que se está midiendo, y se miden de acuerdo con ASTM D-1922-03. (Los valores de MD se refieren a la dirección de la máquina, mientras que los valores de TD se refieren a la dirección transversal).
- 50 La resistencia a la tracción (MD) y resistencia a la tracción (TD) se refieren a las propiedades de una composición, o un polímero, o una película hecha del polímero o composición que se está midiendo, y se miden de acuerdo con ASTM D-882.
- 55 Para determinar si una composición particular cumple alguna de las propiedades ópticas y físicas/mecánicas mencionadas anteriormente en las reivindicaciones, por ejemplo, turbidez, impacto al dardo, desgarro Elmendorf o resistencia a la tracción (15), la composición se formará en una película de acuerdo con los procedimientos, condiciones y equipamiento correspondientes al Primer estudio de mezcla de la Tabla 1.
- La distribución de peso molecular (MWD) se caracteriza en la presente mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). El peso molecular, que incluye el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular

promedio numérico (Mn), se determina usando un cromatógrafo de exclusión por tamaño de alta temperatura (SEC) (ya sea de Waters Corporation o Polymer Laboratories), equipado con un detector del índice de refracción diferencial (DRI), un detector de dispersión de luz en línea y un viscosímetro. Los detalles experimentales que no se describen a continuación, que incluyen cómo se pueden calibrar los detectores, se describen en: T. Sun, P. Brant, R. R. Chance y W. W. Graessley, *Macromolecules*, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001).

Se deben utilizar tres columnas Polgel Laboratories PLgel 10 mm mezclado B. El caudal de flujo nominal debe ser de 0,5 cm<sup>3</sup>/min, y el volumen de inyección nominal debe ser de 300 microlitros. Las diversas líneas de transferencia, las columnas y el refractómetro diferencial (el detector DRI) están contenidos en un horno mantenido a 135 °C.

El solvente para el experimento SEC (descrito en los ejemplos) se preparó mediante la disolución de 6 gramos de hidroxitolueno butilado como antioxidante en 4 litros de reactivo de Aldrich grado 1,2,4-triclorobenceno (TCB). La mezcla de TCB se filtró posteriormente a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 micrones y posteriormente a través de un filtro de teflón de 0,1 micrómetros. Posteriormente se desgasificó el TCB con un desgasificador en línea antes de ingresar a la SEC.

Las soluciones de polímero se deben preparar mediante la colocación del polímero seco en un recipiente de vidrio, se añade la cantidad deseada de TCB, posteriormente se calienta la mezcla de 160 °C con agitación continua durante aproximadamente 2 horas. Todas las cantidades se midieron gravimétricamente. Las densidades de TCB utilizadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135 °C. La concentración de inyección varió de 1,0 y 2,0 mg/ml, y se usaron concentraciones más bajas para muestras de mayor peso molecular.

Antes de correr cada muestra, el detector DRI y el inyector se deben purgar. El caudal de flujo en el aparato posteriormente debe aumentar a 0,5 ml/minuto, y se debe permitir que el DRI se estabilice durante 8-9 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser LS se debe encender de 1 a 1,5 horas antes de correr las muestras mediante la ejecución del láser en modo inactivo durante 20-30 minutos y posteriormente el cambio a potencia total en el modo de regulación de luz. De acuerdo con el instrumento específico utilizado, los datos se pueden recolectar a una velocidad de 0,5 a 4,0 segundos por cada "corte" (punto).

La concentración, *c*, en cada punto del cromatograma se debe calcular a partir de la salida de DRI output, es decir, la señal de DRI con sustracción del valor inicial, *I*<sub>DRI</sub>, usando la siguiente Ecuación 1:

$$\text{Ecuación 1: } c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$$

donde *K*<sub>DRI</sub> es una constante determinada mediante la calibración del DRI, y (dn/dc) es el mismo que se describe a continuación para el análisis de LS. Las unidades en los parámetros a lo largo de esta descripción del procedimiento SEC son tales que la concentración se expresa en g/cm<sup>3</sup>, el peso molecular se expresa en g/mol, y la viscosidad intrínseca se expresa en dL/g.

El detector de dispersión de luz utilizado debe ser un mini DAWN de Alta Temperatura de Wyatt Technology o un Detector de precisión 2040 LALLS. Los datos se pueden analizar con la fórmula estándar para la dispersión de la luz estática, es decir, la Ecuación 2:

$$\text{Ecuación 2=} \frac{K_0 c}{\Delta R(\theta, c)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

Donde  $\Delta R(\theta, c)$  es el exceso de intensidad de dispersión de Rayleigh en el ángulo de dispersión  $\theta$ , *c* es la concentración del polímero, *M* es el peso molecular del polímero, *A*<sub>2</sub> es el segundo coeficiente virial de la solución, *P*( $\theta$ ) es el factor de forma y *K*<sub>0</sub> es la constante óptica para el sistema:

$$K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

en el que *N*<sub>A</sub> es el número de Avogadro y dn/dc es el incremento del índice de refracción para el sistema. Para el detector LALLS, la intensidad de dispersión se mide preferiblemente a 15° y se supone *P*( $\theta$ ) = 1. Las concentraciones utilizadas en los análisis deben ser los valores obtenidos de la salida de DRI. El índice de refracción *n* para TCB a 135 °C para una longitud de onda de 690 nm es 1,500. El valor *A*<sub>2</sub> = 0,0015 moles•ml/gm<sup>2</sup> se utiliza para los polímeros de etileno-hexeno y etileno-buteno con menos de 15% en peso de comonomero. El valor (dn/dc) = 0,104 se usa para los copolímeros de polietileno y etileno-hexeno y el valor (dn/dc) = 0,104x (1-0,126w) para los copolímeros de etileno-buteno donde *w* es la fracción en peso de las unidades derivadas de butano.

El viscosímetro que se debe usar es un viscosímetro de alta temperatura Viscotek Corporation que tiene cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. El primer

transductor debe medir la caída de presión total a través del detector, y el otro transductor, colocado entre los dos lados del puente, se debe usar para medir una presión diferencial. La viscosidad específica es, para la solución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus resultados. La viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , en cada punto del cromatograma se calcula a partir de la siguiente ecuación, donde se determinó  $c$  a partir de la salida de DRI:

5 Ecuación 4:  $\eta_s = c[\eta] + 0,3(c[\eta])^2$

Los términos "índice de ramificación de cadena larga" e "índice de ramificación de cadena larga promedio" e "índice de ramificación de cadena larga por corte" se refieren a valores basados en datos medidos. Se han publicado varios procedimientos, y están o estarán disponibles para identificar si un polímero tiene ramificación de cadena larga o no, y en general en la presente se considera que un polímero está "ramificado" en la medida en que se puede detectar la ramificación de cadena larga, independientemente del procedimiento o equipo utilizado para dicha detección. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, un polietileno sustancialmente lineal está ramificado en cierto grado. Preferiblemente, los polietilenos descritos en la presente están ramificados en un grado que se puede medir cuantitativamente, y aún más preferiblemente expresados en términos de un índice de ramificación como se describe a continuación.

15 Dos índices de ramificación están preferiblemente involucrados. El primero es el índice de ramificación de cadena larga (LCB) promedio, también denominado  $\langle g' \rangle_{\text{prom}}$ . El término "índice de ramificación de cadena larga promedio" (o valor), tal como se usa en la presente, se refiere al índice de ramificación de cadena larga promedio (o valor) de una muestra de una composición completa, ya sea una composición combinada o un polímero individual. Por lo tanto, describe más de una fracción (o corte), y preferiblemente todas las fracciones o cortes de esa composición particular, por ejemplo, todas las fracciones de peso molecular. Tal "composición completa" puede incluir más de una resina de polietileno diferente y preferiblemente incluye al menos dos resinas de polietileno mezcladas para formar una composición única. El índice de LCB promedio se calcula usando la salida del procedimiento descrito anteriormente, de la siguiente manera. La viscosidad intrínseca promedio,  $[\eta]_{\text{prom}}$ , de la muestra se calcula por:

$$[\eta]_{\text{avg}} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

Ecuación 5

25 donde las sumas son respecto de los cortes cromatográficos,  $i$ , entre los límites de integración. El índice de ramificación  $\langle g' \rangle_{\text{prom}}$  se define como:

$$\langle g' \rangle_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=1}^N C_i \times [\eta]_i}{\sum_{i=1}^N C_i \times [k \times M_i^\alpha]}$$

Ecuación 6:

30 donde  $C_i$  es la concentración de polímero medida por el DRI en el corte de volumen de retención  $i$ ,  $M_i$  es el peso molecular determinado por el análisis de dispersión de la luz en el corte de volumen de retención  $i$ , y  $[\eta]_i$  es la viscosidad intrínseca determinada por el análisis de viscosimetría en el corte  $i$ . La ecuación anterior también se puede expresar como:

$$\langle g' \rangle_{\text{avg}} = \frac{[\eta]_{\text{avg}}}{kM_v^\alpha}$$

Ecuación 7:

35 Las constantes  $k$  y  $a$  son los coeficientes de Mark Houwink para un polímero lineal de la misma composición química. Aquí  $\alpha$  es 0,695 y  $k$  es dada por Ecuación 8:  $k = (5,79 \times 10^{-4}) \times (1 + C_{v,1}w + C_{v,2}w^2)$

donde  $w$  es la fracción de peso del comonomero. En la presente,  $C_{v,1}$  y  $C_{v,2}$  son -0,87 y 0,18 respectivamente para copolímeros de etileno-buteno y -0,75 y 0,00 respectivamente para copolímeros de etileno-hexeno.  $M_v$  es el peso molecular promedio de viscosidad basado en los pesos moleculares determinados por el análisis de LS. El segundo índice de ramificación se denomina en la presente como el índice de ramificación de cadena larga (SLCB) por corte, también denominado  $g'_i$  y se define como:

40



$$g'_i = \frac{[\eta]_i}{kM_i^\alpha}$$

Ecuación 9:

Aquí el índice "i" se refiere a un corte de volumen de retención dado. Los valores  $[\eta]_i$  y  $M_i$  son, respectivamente, la viscosidad intrínseca (determinada por viscosimetría) y el peso molecular (determinado por análisis de dispersión de la luz) en ese corte de volumen de retención, respectivamente. Los coeficientes de Mark Houwink  $k$  y  $\alpha$  son como se describió anteriormente.

Como se discutió anteriormente, la porción de una composición que tiene un intervalo de peso molecular particular, o porción del mismo, o que tiene un índice de SLBC particular, o intervalo del mismo, se puede expresar en términos de porcentaje en peso. Como se usa en la presente, el porcentaje en peso se determina mediante procedimientos que incluyen la normalización de la salida de DRI a cien, y posteriormente calcular el porcentaje en peso que se eluye dentro de una región de volumen de retención correspondiente a la porción de interés. El porcentaje en peso debe ser igual a cien en el volumen de retención cero y cero después de que la composición del polímero se ha eluido por completo.

En varias realizaciones descritas en la presente, se observó una ramificación de cadena larga altamente compleja para una porción particular de la composición que se puede caracterizar en fracciones de peso molecular alternativas que en realidad varía, por ejemplo, valores de SLBC bajos para pesos moleculares de 100000 o más, o de 150000 o más, etc. Se reconoce que diferentes procedimientos pueden producir mediciones de peso molecular ligeramente diferentes, e incluso que el mismo procedimiento puede producir diferentes mediciones de peso molecular; por lo tanto, un experto en la técnica puede esperar variaciones experimentales. El equipo y los procedimientos para medir pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares se describen anteriormente.

El término "porción" cuando se usa para describir moléculas significa un subconjunto de las moléculas de polímero (por ejemplo, polietileno) encontradas en una composición particular, que incluyen pero sin limitación un porcentaje de la composición (expresada en porcentaje en peso) o un intervalo de peso molecular. Todos los porcentajes en peso expresados en la presente se obtienen mediante la metodología SEC como se describe anteriormente.

El índice de polidispersidad (PDI) también se denomina como distribución de peso molecular (MWD), y generalmente se refiere a la relación del peso molecular promedio ponderado ( $M_w$ ) al peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ).

El índice de fusión (MI), a veces denominado  $I_2$ , se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 190/2,16; e  $I_{2I}$  se mide de acuerdo con ASTM D-1238, Condición 190/21,6.

#### Procedimientos de polimerización

El procedimiento de polimerización utilizado para formar cualquiera de los polímeros descritos en la presente, por ejemplo, cualquiera de los componentes de polietileno utilizados para obtener las mezclas, se puede llevar a cabo usando cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, alta presión, solución, suspensión y fase gaseosa. Ciertos polietilenos se pueden preparar usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, por ejemplo, utilizando un reactor de lecho fluidificado. Este tipo de reactor y los medios para operar el reactor son bien conocidos y están completamente descritos, por ejemplo, en los documentos US 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202 y Patente belga No. 839.380. Estas patentes describen procedimientos de polimerización en fase gaseosa en los que el medio de polimerización se agita mecánicamente o se fluidifica mediante el flujo continuo del monómero y diluyente gaseosos.

Un procedimiento de polimerización se puede efectuar como un procedimiento continuo de fase gaseosa, tal como un procedimiento de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido puede comprender una zona de reacción y la llamada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción puede comprender un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidificadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se reingresan a la zona de reacción. Un caudal de flujo de gas adecuado se puede determinar fácilmente mediante un simple experimento. La composición del monómero gaseoso a la corriente de gas circulante es igual a la velocidad a la que el producto de polímero particulado y el monómero asociado con él se retiran del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción pasa a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas y el polvo arrastrados más finos se pueden eliminar en un ciclón y/o filtro fino. El gas pasa a través de un intercambiador de calor en el que se elimina el calor de polimerización, se comprime en un compresor y posteriormente se devuelve a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido aquí presente varía preferiblemente de 30 °C o 40 °C o 50 °C

a 90 °C o 100 °C o 110 °C o 120 °C o 150 °C En general, la temperatura del reactor es opera a la temperatura más alta que sea factible tomando en cuenta la temperatura de sinterización del producto polimérico dentro del reactor. Independientemente del proceso utilizado para fabricar las poliolefinas de la invención, la temperatura de polimerización o la temperatura de reacción deben estar por debajo de la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que se va a formar. Por lo tanto, el límite de temperatura superior en una forma de realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

También se puede utilizar un proceso de polimerización en suspensión. Un proceso de polimerización en suspensión generalmente utiliza presiones en el intervalo de 101,325 a 5066,25 kPa (1 a 50 atmósferas) e incluso mayores y temperaturas en el intervalo de 0 °C a 120 °C, y más particularmente de 30 °C a 100 °C. En una polimerización en suspensión, se forma una suspensión de polímero sólido en partículas en un medio diluyente de polimerización líquido al que se añaden etileno y comonómeros y, a menudo, hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se elimina de forma intermitente o continua del reactor, donde los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, un alcano ramificado en una realización. El medio empleado debe ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se utiliza un medio de propano, el proceso se debe realizar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano, isopentano o isobutano.

También es útil la polimerización en forma de partículas, un proceso en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Otros procesos de suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y aquellos que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de los procedimientos en suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o de tanque agitado. Además, otros ejemplos de procedimientos de suspensión se describen en los documentos US 4.613.484 y 2 Metallocene-Based Polyolefins 322-332 (2000).

Estos procesos se pueden usar para la producción de homopolímeros de olefinas, particularmente de etileno y/o copolímeros, terpolímeros y similares, de olefinas, particularmente etileno, y al menos una o más olefinas adicionales. Preferiblemente, las olefinas son  $\alpha$ -olefinas. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; y en otra realización, etileno y un comonómero que comprenden de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización más; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en otra realización más. Son particularmente preferidos los polietilenos. Dichos polietilenos son preferiblemente homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina en la que el contenido de etileno es al menos aproximadamente el 50% en peso del total de monómeros involucrados. Los ejemplos de olefinas que se pueden utilizar en la presente son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También son utilizables en la presente polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-viniliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando se forman olefinas in situ en el medio de polimerización, se puede producir la formación de poliolefinas que contienen ramificación de cadena larga.

En la producción de polietileno o polipropileno, los comonómeros pueden estar presentes en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonómero puede estar presente a cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que logrará la incorporación del porcentaje en peso deseado del comonómero en la resina acabada. En una realización de producción de polietileno, el comonómero está presente con etileno en un intervalo de relación molar de 0,0001 (comonómero: etileno) a 50, y de 0,0001 a 5 en otra realización, y de 0,0005 a 1,0 en otra realización más, y de 0,001 a 0,5 en otra realización más. Expresada en términos absolutos, en la obtención de polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede variar hasta 1000 atmósferas de presión en una realización, y hasta 500 atmósferas de presión en otra realización, y hasta 200 atmósferas de presión en otra realización más, y hasta 100 atmósferas en otra realización, y hasta 50 atmósferas en otra realización.

El gas hidrógeno se usa a menudo en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina, como se describe en el Polypropylene Handbook 76-78 (Hanser Publishers, 1996). Usando ciertos sistemas catalizadores, las concentraciones crecientes (presiones parciales) de hidrógeno pueden aumentar el caudal de flujo de fusión (MFR) (también denominado en la presente como índice de fusión (MI)) de la poliolefina generada. El MFR o MI puede ser influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar con respecto al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexano o propeno.

La cantidad de hidrógeno usado en el proceso de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para obtener el MFR o MI deseado de la resina de poliolefina final. En una realización, la relación molar de hidrógeno al monómero total (H<sub>2</sub>:monómero) está en un intervalo de más de 0.0001 en una realización, y de más de 0.0005 en otra realización, y de más de 0,001 en otra realización más, y menor de 10 en otra realización más, y menor de 5 en otra realización más, y menor de 3 en otra realización más, y menor de 0,10 en otra realización más, en el que un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de relación molar

superior con cualquier límite de la relación molar inferior descrito en la presente. Expresado de otro modo, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 5000 ppm, y hasta 4000 ppm en otra realización, y hasta 3000 ppm en otra realización más, y entre 50 ppm y 5000 ppm en otra realización más, y entre 500 ppm y 2000 ppm en otra realización.

- 5 Además, es común usar un reactor por etapas que emplea dos o más reactores en serie, en donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de peso molecular alto y otro reactor puede producir un componente de peso molecular bajo. En una realización de la invención, la poliolefina se produce usando un reactor de fase gaseosa por etapas. Tales sistemas de polimerización comerciales se describen, por ejemplo, en 2 Metallocene-Based Polyolefins 366378 (John Scheirs & W. Kaminsky, eds. John Wiley & Sons, Ltd. 2000); US 5.665.818, US 5.677.375; 10 US 6.472.484; EP 0 517 868 y EP-A-0 794 200.

Las una o más presiones del reactor en un procedimiento de fase gaseosa (etapa única o dos o más etapas) pueden variar de 690 kPa (100 psig) a 3448 kPa (500 psig), y en el intervalo de 1379 kPa (200 psig) a 2759 kPa (400 psig) en otra realización, y en el intervalo de 1724 kPa (250 psig) a 2414 kPa (350 psig) en otra realización más.

- 15 El reactor de fase gaseosa que emplea el sistema catalizador descrito en la presente es capaz de producir de 227 Kg (500 lbs) del polímero por hora a 90900 Kg/hr (200000 lbs/hr), y mayor de 455 Kg/hr (1000 lbs/hr) en otra realización, y mayor de 4540 Kg/hr (10000 lbs/hr) en otra realización más, y mayor de 11300 Kg/hr (25000 lbs/hr) en otra realización más, y mayor de 15900 Kg/hr (35000 lbs/hr) en otra realización más, y mayor de 22700 Kg/hr (50000 lbs/hr) en otra realización más, y de 29.000 Kg/hr (65000 lbs/hr) a 45500 Kg/hr (100000 lbs/hr) en otra realización más.

- 20 Se puede realizar un procedimiento en suspensión o en fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de tipo metalloceno de ligando voluminoso y en ausencia, o esencialmente libre de, cualquier depurador, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio. y cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc y similares. Por "esencialmente libre", se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor ni a ningún componente del reactor, y si están presentes, están presentes en menor de 1 ppm en el reactor.

- 25 Uno o todos los catalizadores se pueden combinar con hasta el 10% en peso de un compuesto de ácido graso-metal, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalizador (o sus componentes), tal como se describe en los documentos US 6.300.436 y 5.283.278. Otros metales adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y Grupo 5-13. En una realización alternativa, una solución del compuesto de ácido graso metálico se alimenta en el reactor. En otra realización más, el compuesto de ácido graso-metal se 30 mezcla con el catalizador y se alimenta al reactor por separado. Estos agentes se pueden mezclar con el catalizador o pueden alimentar al reactor en una solución o una suspensión con o sin el sistema catalizador o sus componentes.

- El catalizador soporta se puede combinar con los activadores y se combinan, tal como, mediante el giro y otros medios adecuados, con hasta el 2,5% en peso (en peso de la composición del catalizador) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de los cuales es Kemamine AS-990 (ICI 35 Specialties, Bloomington Delaware).

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se refieren a aspectos específicos de ciertas composiciones descritas anteriormente.

#### Ejemplo 1

- 40 La Tabla 1 muestra varias propiedades y condiciones de procesamiento de cuatro muestras de películas diferentes obtenidas de composiciones no mezcladas que consisten solo en Exceed® 1018CA, un producto de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comercializado por ExxonMobil Chemical Co., que tiene una densidad nominal de 0,918 g/cc a MI nominal de 1,0 dg/min y un índice de LCB promedio (g') mayor de 0,97. En general, un producto de LLDPE útil en la presente tiene preferiblemente una densidad que varía de 0,918 a 0,922 g/cm<sup>3</sup>, un MI de 0,8 a 1,2 dg/min y un promedio de g' mayor que 0,97. Las muestras 1 y 2 son muestras de película obtenidas de Exceed 1018CA en el 45 Primer estudio de mezcla que se realizó, y el mismo lote de resina Exceed 1018CA se incluyó en las composiciones de mezcla mencionadas en la Tabla 2. Las muestras 3 y 4 son muestras de película hechas de Exceed 1018CA en el Segundo estudio de mezcla que se realizó, y el mismo lote de Exceed 1018CA se incluyó en las composiciones de la mezcla a las que se hace referencia en la Tabla 3.

ES 2 704 157 T3

Tabla 1				
	Primer estudio de mezcla		Segundo estudio de mezcla	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
	Exceed 1018CA M02080382A	Exceed 1018CA M02080382A	Exceed 1018CA M03020349A	Exceed 1018CA M03020349A
Turbidez (%)	7,13	7,69	31,5	28,3
PROCEDIMIENTO DE PELÍCULA SOPLADA				
Extrusor	6,35 cm (2 1/2") diámetro, Davis-barrera estándar Tornillo tipo II		6,35 cm (2 1/2") Diámetro, tornillo de barrera con variable bajo corte (2,08-0,114 cm) (0,82-0,045")	
Temp. extrusor (°C) ((F))	154/177/177/177 (310/350/350/350)		154/210/188/168/168 (310/410/370/335/335)	
Matriz	15,2 cm (6") Diámetro, Espiral		15,2cm (6") Diámetro, Espiral	
Anillo de aire	Gloucester; 800 Series, Modelo N.º 6		FDI, SATURN-IT	
Temp matriz (CC) ((F))	204/204/204/204 (400/400/400/400)		199/199/204/204/204 (390/390/400/400/400)	
Apertura de matriz (tim) ((mu))	2286 (90)	2286 (90)	1524 (60)	1524 (60)
Resultado (g/s/cm) ((lb/hr/en matriz)	0,53 (8,0)	0,53 (8,0)	0,68 (10,2)	0,66 (10,0)
Temp fusión CC) ((F))	228 (443)	222 (432)	376 (408)	376 (408)
Temp aire (CC) ((F))	6 (42)	4 (40)	11(51)	11(51)
FLH	19	21	25	25
PROPIEDAD DE PELÍCULA SOPLADA				
Calibre (µm) ((mil))	19,05 (0,75)	19,05 (0,75)	26,2 (1,03)	26,2 (1,03)
Desgarro MD (g/µm) ((g/mil))	8,85 (227)	10,3 (264)	11,12 (285)	10,45 (268)
Desgarro MD (g/µm) ((g/mil))	14,82 (380)	15,17 (389)	16,34 (419)	16,11 (413)
Impacto al dardo (g/µm) ((g/mil))	28,74 (737)	31,32 (803)	18,17 (466)	19,31 (495)

## ES 2 704 157 T3

### Ejemplo 2

La Tabla 2 describe veintiuna muestras de composiciones hechas de siete resinas de polietileno mezcladas en cantidades variables con la resina Exceed 1018CA, que incluye la turbidez e impacto al dardo de películas hechas de las composiciones, así como también el % en peso de la composición que tiene  $g' < 0,90$ .

- 5 El producto LD 200 es una resina de polietileno de baja densidad y alta presión (HP-LDPE) vendida comercialmente por ExxonMobil. El producto LD 113 es otra resina de polietileno de baja densidad y alta presión vendida comercialmente por ExxonMobil. El producto DYNH-1 es una resina de polietileno de baja densidad y alta presión vendida por Dow Chemical Co. El producto EXP es un producto experimental de polietileno de baja densidad sustancialmente lineal. HD 9856B, HDZ 222 y HD 6704 son diferentes grados de polietileno de alta densidad (HDPE) que ExxonMobil comercializados para diferentes aplicaciones por ExxonMobil.
- 10

Todas las muestras de película en la Tabla 2 se obtuvieron con el mismo montaje de la máquina utilizada para obtener las Muestras 1 y 2 descritas en la Tabla 1, es decir, el Primer Estudio de Mezcla. Es decir, los componentes se mezclaron en seco, de acuerdo con las relaciones especificadas en la Tabla 2, y se alimentaron directamente al extrusor en la línea de película soplada (descrita en la Tabla 1). La última columna en la Tabla 2 identifica la cantidad de la composición (en % en peso) que tiene un índice SLCB menor o igual a 0,90.

15

Tabla 2									
Muestra	Propiedades de aditivos				Amt (%)	Turbidez (%)	Impacto al dardo (g/μm ((g/mil)))	Prom g'	% en peso que tiene índice <= 0,9
	Producto aditivo	Densidad(g/cc)	MI (dg/min)	Prom g'					
5A	LD 200	0,915	0,75	0,17	2,5	2,0	16,03 (411)	0,917	4,74
5B					5,0	2,2	12,13 (311)	0,893	7,11
5C					10,0	3,6	9,17 (235)	0,820	16,55
6A	LD 113	0,919	2,3	0,374	2,5	2,3	14,16 (363)	0,950	0,59
6B					5,0	2,2	10,41 (267)	0,938	2,08
6C					10,0	2,1	7,76 (199)	0,904	11,4
7A	DYNH-1	0,919	2,0	0,404	2,5	2,5	13,53 (347)	0,943	1,81
7B					5,0	2,4	9,79 (251)	0,948	1,08
7C					10,0	1,7	8,23 (211)	0,936	3,98
8A	EXP	0,920	1,0	0,969	12,5	6,5	15,72 (403)	0,972	0
8B					25	6,4	14,63 (375)	0,961	0
8C					50	6,0	10,18 (261)	0,966	0
*9A	HD 9856B	0,956	0,46	0,608	2,5	4,2	20,71 (531)	0,959	0,58
9B					5,0	3,7	19,54 (501)	0,938	1,96
9C					10,0	3,8	16,03 (411)	0,949	1,09
*10A	HDZ 222	0,965	2,25	0,633	2,5	6,8	16,34 (419)	0,955	0
*10B					5,0	3,8	15,41 (395)	0,958	0,62
10C					10,0	3,5	12,29 (315)	0,941	1,61
11A	HD 6704	0,952	4,5	0,862	2,5	7,6	21,65 (555)	0,973	0
11B					5,0	7,4	14,47 (371)	0,974	0

ES 2 704 157 T3

11C					10,0	8,4	13,53 (347)	0,967	0,58
-----	--	--	--	--	------	-----	-------------	-------	------

\*Estas muestras se hallan bajo el alcance del presente conjunto de reivindicaciones.

Ejemplo 3

5

La Tabla 3 describe quince muestras de composiciones hechas de cinco resinas de polietileno mezcladas en cantidades variables con el mismo lote de Exceed 1018 utilizado para fabricar las Muestras 3 y 4, que incluye la turbidez e impacto al dardo de películas hechas a partir de las composiciones, así como % en peso para Índices SLCB 0,90. Las resinas identificadas como HDZ 222, HD9856B, HYA 301, AL 55-003 y HD 7755 son resinas de polietileno de alta densidad (HDPE) vendidas comercialmente por ExxonMobil para diferentes aplicaciones. DGDA 6097 es un polietileno de alta densidad vendido por Union Carbide de Dow Chemicals.

Tabla 3											
Propiedades de productos aditivos					Propiedades de las composiciones de mezcla						
	Producto aditivo	Densidad (g/cc)	MI (dg/min)	Prom. g'	Amt (%)	Turbidez (%)	Impacto al dardo	Densidad (g/cc)	MI (dg/min)	Prom. g'	% en peso que tiene índice <= 0,9
*12A	HDZ 222	0,965	2,25	0,60	2,5	7,3	256	0,922	1,1	0,99	0,43
*12B					5,0	7,1	207	0,922	1,1	0,98	0,91
12C					10,0	6,6	166	0,924	1,2	0,96	1,00
13A	HD 9856B	0,956	0,46	0,63	2,5	10,3	246	0,921	1,1	0,99	0,32
*13B					5,0	8,0	220	0,922	1,1	0,98	0,85
13C					10,0	8,0	183	0,924	1,1	0,95	2,07
14A	HYA 301	0,952	0,24	1,07	2,5	24,4	258	0,921	1,1	1,00	0
14B					5,0	20,6	204	0,922	1,1	1,01	0
14C					10,0	14,9	198	0,923	1,0	1,00	0
15A	AL 55-003	0,955	0,30	1,03	2,5	22,6	232	0,921	1,1	1,01	0
15B					5,0	16,8	190	0,922	1,0	0,99	0,38
15C					10,0	13,1	196	0,923	1,0	1,02	0
16A	HD 7755	0,952	0,07	0,72	2,5	11,0	318	0,921	1,0	1,02	0,20
*16B					5,0	9,4	255	0,922	1,0	1,00	1,26
16C					10,0	8,0	202	0,923	0,9	0,99	1,69
17A	DGDA 6097	0,950	0,08	1,02	2,5	24,7	239	0,921	1,0	1,00	0
17B					5,0	22,5	212	0,922	1,0	1,00	0
17C					10,0	8,7	182	0,923	0,9	0,98	0

10

\* Estas muestras se hallan bajo el alcance del presente conjunto de reivindicaciones.

## ES 2 704 157 T3

### Ejemplo 4

Las Tablas 4 y 5 muestran los cambios relativos en la turbidez e impacto al dardo para las películas obtenidos usando las mezclas de las Tablas 2 y 3 en comparación con las películas hechas usando solo Exceed 1018CA.

Tabla 4						
Mejora relativa de la turbidez e impacto al dardo respecto de Exceed 1018 solo						
Muestra	Producto aditivo	Amt (%)	Turbidez (%)	Dif de Turbidez (%) versus 1 & 2 Prom.	Impacto al dardo	Dif de impacto al dardo (%) versus 1 & 2 Prom.
1	Exceed 1018CA	100	7,13		737	
2	Exceed 1018CA	100	7,69		803	
1 & 2 (Prom.)			7,41		770	
5A	LD 200	2,5	2,0	-73	411	-47
5B		5,0	2,2	-70	311	-60
5C		10,0	3,6	-51	235	-70
6A	LD 113	2,5	2,3	-69	363	-53
6B		5,0	2,2	-70	267	-65
6C		10,0	2,1	-72	199	-74
7A	DYNH-1	2,5	2,5	-66	347	-55
7B		5,0	2,4	-68	251	-67
7C		10,0	1,7	-77	211	-73
8A	ECD-900	12,5	6,5	-12	403	-48
8B		25	6,4	-14	375	-51
8C		50	6,0	-19	261	-66
*9A	HD 9856B	2,5	4,2	-43	531	-31
9B		5,0	3,7	-50	501	-35
9C		10,0	3,8	-49	411	-47
*10A	HDZ 222	2,5	6,8	-8	419	-46
*10B		5,0	3,8	-49	395	-49
10C		10,0	3,5	-53	315	-59
11A	HD 6704	2,5	7,6	3	555	-28
11B		5,0	7,4	0	391	-52
11C		10,0	8,4	13	347	-55

\* Estas muestras se hallan bajo el alcance del presente conjunto de reivindicaciones.

Tabla 5						
Mejora relativa de la turbidez e impacto al dardo respecto de Exceed 1018 solo						
Muestra	Producto aditivo	Amt (%)	Turbidez (%)	Dif de Turbidez (%) versus 3 & 4 prom.	Impacto al dardo	Dif de impacto al dardo (%) versus 3 & 4 prom.
3	Exceed 1018CA	100	31,5		466	
4	Exceed 1018CA	100	28,3		495	
3 & 4 Prom.			29,9		408	
*12A	HDZ 222	2,5	7,3	-76	256	-47
*12B		5,0	7,1	-76	207	-57
12C		10,0	6,6	-78	166	-65
13A	HD 9856B	2,5	10,3	-66	246	-49
*13B		5,0	8,0	-73	220	-54
13C		10,0	8,0	-73	183	-62
14A	HYA 301	2,5	24,4	-18	258	-46
14B		5,0	20,6	-31	204	-58
14C		10,0	14,9	-50	198	-59
15A	AL 55-003	2,5	22,6	-24	232	-52
15B		5,0	16,8	-44	190	-60
15C		10,0	13,1	-56	196	-59
16A	HD 7755	2,5	11,0	-63	318	-34
*16B		5,0	9,4	-69	255	-47
16C		10,0	8,0	-73	202	-58
17A	DGDA 6097	2,5	24,7	-17	239	-50
17B		5,0	22,5	-25	212	-56
17C		10,0	8,7	-71	182	-62

\* Estas muestras se hallan bajo el alcance del presente conjunto de reivindicaciones.

#### Ejemplo 5

Como se demuestra en la Figura 1, ciertas composiciones experimentaron una disminución o caída sorprendentemente repentina del valor de corte promedio en ciertas regiones a lo largo del eje de peso molecular. Esas composiciones tenían niveles de turbidez bajos y al mismo tiempo conservaban niveles de impacto al dardo.



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de polietileno sustancialmente lineal de baja densidad que tiene: (a) una densidad de 0,935 g/cc o menos; (b) una turbidez de 10% o menos (c) un impacto al dardo 3,9 g/μm (100 gramos/mil) o más; y (d) un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,95 o más para la composición; en la que: (e) la composición comprende una mezcla de un primer componente de polietileno y un segundo componente de polietileno; (f) el segundo componente de polietileno está presente en una cantidad menor de 10% en peso; (g) el índice de ramificación de cadena larga promedio del segundo componente de polietileno es menor de 0,85; y (h) el segundo componente de polietileno incluye un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de 0,945 g/cc o más.
2. La composición de la reivindicación 1, que tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 2 a 7.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1 en que el segundo componente de polietileno es un polietileno que ocupa menos de 5% en peso de la composición.
4. La composición de la reivindicación 1 en que el primer componente de polietileno incluye un polietileno con un índice de ramificación de cadena larga promedio de 0,96 o más.
- 15 5. La composición de la reivindicación 1 en que la polidispersidad (PDI) del primer componente de polietileno es de 2 a 7.
6. La composición de la reivindicación 1 en que la polidispersidad (PDI) del segundo componente de polietileno es de 5 a 25.

FIG 1

