

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 332**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 17165213 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3225639**

54 Título: **Un interpolímero de etileno/alfa-olefina**

30 Prioridad:

**28.03.2013 US 201361806103 P**

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

**01.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;  
KARJALA, TERESA P.;  
MCKENNA, JULIE W. y  
GINGER, DOUGLAS S.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 770 332 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**

Un interpolímero de etileno/alfa-olefina

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de patente de EE.UU. No. 61/806,103 presentada el 28 de Marzo de 2013.

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada, y películas sopladas producidas a partir de la misma.

**Antecedentes de la invención**

10 El uso de materiales poliméricos tales como polietileno para formar películas adecuadas para aplicaciones de envasado es generalmente conocido. Dichas películas pueden ser películas de capa única o de capas múltiples formadas a través de cualquier proceso de película convencional, por ejemplo un proceso de película soplada.

El documento WO 2013/009511 describe una composición de polietileno adecuada para película soplada.

15 El documento WO 2011/085371 describe un método para aumentar la resistencia en masa fundida de una resina de polietileno diana.

El documento WO 2007/061587 describe un copolímero que comprende etileno interpolimerizado con al menos una alfa-olefina.

El documento WO 01/98409 describe una película monocapa que comprende una composición de mezcla de polímero, que comprende un copolímero de etileno, y un polímero de polietileno de alta densidad.

20 Sin embargo, existe una necesidad de una composición de polietileno que proporcione procesabilidad y propiedades ópticas mejoradas manteniendo al tiempo que mantiene niveles aceptables de velocidad de transmisión de oxígeno así como velocidad de transmisión de vapor de humedad.

**Sumario de la invención**

25 La presente invención proporciona una composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada, y películas sopladas producidas a partir de la misma.

30 En una realización, la presente invención proporciona una composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada que comprende más de 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y 20 por ciento o menos en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros de alfa olefina, en la que dicha composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,918 g/cm<sup>3</sup>, un índice en masa fundida I<sub>2</sub> en el intervalo de 0,5 a 1,1 g/10 minutos, una relación de flujo en masa fundida I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> en el intervalo de 8 a 10, una resistencia en masa fundida en el intervalo de 3 a 6 cN, una fracción de temperatura más alta en el intervalo de 11 a 14 por ciento determinada por CEF, una fracción de temperatura máxima de CEF en el intervalo de 96 a 100°C y una fracción de temperatura más baja de CEF en el intervalo de 2 a 5 por ciento, y una curva de calor DSC que tiene tres picos de fusión con un pico de fusión de 35 temperatura más alta en el intervalo de 120 a 124°C, y una cristalinidad en el intervalo de 40 a 50 por ciento.

**Breve descripción de los dibujos**

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; entendiéndose, sin embargo, que la presente invención no se limita a las configuraciones e ilustraciones concretas mostradas.

40 La Figura 1 es un gráfico que ilustra la curva de calentamiento por DSC (flujo de calor en W/g frente a la temperatura en °C) de la Composición Comparativa 1 y la Composición de la Invención 1.

La Figura 2 es un gráfico que ilustra la curva de enfriamiento por DSC (flujo de calor en W/g frente a la temperatura en °C) de la Composición Comparativa 1 y la Composición de la Invención 1.

45 La Figura 3 es un gráfico que ilustra los datos de viscosidad de espectroscopia mecánica dinámica a 190 °C (viscosidad compleja en Pa-s frente a frecuencia en rad/s) de la Composición Comparativa 1 y la Composición de la Invención 1.

La Figura 4 es un gráfico que ilustra la resistencia a la fusión a 190°C (resistencia a la fusión en cN frente a la velocidad en mm/s) de la Composición Comparativa 1 y la Composición de la Invención 1.

La Figura 5 es un gráfico que ilustra las curvas de cromatografía de permeabilidad de gel (dWf/dLogM vs. Log Peso

Molecular por GPC) de la Composición Comparativa 1 y Composición de la Invención 1.

La Figura 6 es un gráfico que ilustra los datos de separación por elución de cristalización (Masa o  $dW_f/dT$  y Log Mw donde Mw está en g/mol frente a la temperatura en °C) de la Composición Comparativa 1 y la Composición de la Invención 1.

## 5 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada, y películas sopladas producidas a partir de la misma. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada comprende más de 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y 20 por ciento o menos en peso de unidades derivadas de uno o más co-monómeros de alfa-olefina, en la que la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,918 g/cm<sup>3</sup>, un índice en masa fundida  $I_2$  en el intervalo de 0,5 a 1,1 g/10 minutos, una relación de flujo en masa fundida  $I_1/I_2$  en el intervalo de 8 a 10, una resistencia en masa fundida en el intervalo de 3 a 6 cN, una fracción de temperatura más alta en el intervalo de 11 a 14 por ciento determinado por CEF, una fracción de temperatura máxima de CEF en el intervalo de 96 a 100 °C y una fracción de temperatura más baja de CEF en el intervalo de 2 a 5 por ciento, y una curva de calor DSC que tiene tres picos de fusión con un pico de fusión de temperatura más alta en el intervalo de 120 a 124 °C, y una cristalinidad en el intervalo de 40 a 50 por ciento.

### Composición de interpolímero de etileno/α-olefina

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende (a) menor o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 80 por ciento, o al menos 90 por ciento, de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos del 20 por ciento, por ejemplo, menos del 15 por ciento, o menos del 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. La expresión "composición de interpolímero de etileno/α-olefina" se refiere a un polímero que contiene más de 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Los comonómeros de alfa-olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de alfa-olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de comonómeros de α-olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. Los uno o más comonómeros de alfa-olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o en la alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,918 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo de 0,910 a 0,917 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,910, 0,911 o 0,912 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,916, 0,917 o 0,918 g/cm<sup>3</sup>.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 3,0 a 5,0. Por ejemplo, la distribución del peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede ser desde un límite inferior de 3,0, 3,1 o 3,2 hasta un límite superior de 4,0, 4,5 o 5,0.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice de fusión ( $I_2$  A 190°C/2,16 kg) en el intervalo de 0,1 a 2,0 g/10 minutos, por ejemplo de 0,5 a 1,5 g/10 minutos, o de 0,5 a 1,1 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice en masa fundida ( $I_2$  a 190°C/2,16 kg) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,5, 0,6 o 0,7 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,1, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 o 2,0 g/10 minutos.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una relación de flujo en masa fundida  $I_1/I_2$  en el intervalo de 8 a 10, por ejemplo, de 8 a 9,5, o en alternativa de 8,2 a 9,4.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una resistencia en masa fundida en el intervalo de 2 a 8 cN, por ejemplo, de 3 a 6 cN, de 4 a 5 cN.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una fracción de temperatura más alta en el intervalo de 6 a 15 por ciento, determinada por CEF, por ejemplo, por ejemplo de 10 a 15, o en alternativa de 11 a 14, o en alternativa, de 8,4 a 13,3.

La composición de interpolímero de etileno/α-olefina tiene una fracción de temperatura de pico más alta por CEF en el intervalo de 95 a 105°C, por ejemplo de 96 a 100°C.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una fracción de temperatura más baja de CEF en el intervalo de 1 a 5 por ciento; por ejemplo, de 2 a 5, o alternativamente, de 2 a 4.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una curva de calentamiento de DSC que tiene tres picos de fusión con un pico de fusión de temperatura más alta en el intervalo de 120 a 124°C, por ejemplo, de 121 a 123°C.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una cristalinidad en el intervalo de 40 a 50 por ciento; por ejemplo, de 42 a 47, o en la alternativa de 43 a 46.

5 La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender además componentes adicionales tales como uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno tales como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{CaCO}_3$ , agentes de opacidad, agentes de nucleación, coadyuvantes de procesado, pigmentos, antioxidantes primarios, anti-oxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV, agentes anti-formación de bloques, agentes de deslizamiento, adherentes, retardadores de llama, agentes anti-microbianos, agentes de reducción de olores, agentes anti-fúngicos y combinaciones de los mismos. La composición polimérica basada en etileno puede contener de aproximadamente 10 0,05 a aproximadamente 10 por ciento por el peso combinado de tales aditivos, basado en el peso de la composición polimérica basada en etileno que incluye dichos aditivos.

15 La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede mezclarse adicionalmente con uno o más materiales poliméricos, por ejemplo un polietileno de baja densidad (LDPE) u otro polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Dichos LLDPE están comercialmente disponibles bajo el nombre comercial DOWLEX, ELITE, ELITE AT y ATTANE de The Dow Chemical Company. Dichos LLDPE típicamente tienen una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,950  $\text{g/cm}^3$ , y un índice en masa fundida  $I_2$  en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 minutos.

20 El polietileno de baja densidad (LDPE) se produce a alta presión mediante polimerización por radicales libres. Para un proceso de polimerización iniciado por radicales libres de alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción (el reactor de autoclave). El segundo tipo es un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular).

La presión en cada zona del reactor de autoclave y tubular del proceso es de 100 MPa a 400 MPa; por ejemplo, de 120 MPa a 360 MPa, o alternativamente, de 150 MPa a 320 MPa.

La temperatura de polimerización en cada zona del reactor tubular del proceso es de 100 °C a 400 °C; por ejemplo, de 130 °C a 360 °C, o alternativamente, de 140 °C a 330 °C.

25 La temperatura de polimerización en cada zona del reactor en autoclave del proceso es de 150 °C a 300 °C; Por ejemplo, de 165 °C a 290 °C, o alternativamente de 180 °C a 280 °C.

30 Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional para producir la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en disolución, usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de disolución utilizando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

35 En general, el proceso de polimerización en fase de disolución tiene lugar en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250°C; por ejemplo, de 115 a 200°C, y a presiones en el intervalo de 2,1 MPa (300) a 7 MPa (1000 psi); por ejemplo, de 2,8 MPa (400) a 5,25 MPa (750 psi). En una realización en un reactor dual, la temperatura en la primera temperatura del reactor está en el intervalo de 115 a 190 °C, por ejemplo, de 115 a 150 °C, y la temperatura del segundo reactor está en el intervalo de 150 a 200 °C, por ejemplo, de 170 a 195 °C. En otra realización en un solo reactor, la temperatura en la temperatura del reactor está en el intervalo de 115 a 190 °C, por ejemplo, de 115 a 150°C. El tiempo de residencia en un proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; Por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Se alimentan etileno, disolvente, uno o más sistemas de catalizador, opcionalmente uno o más co-catalizadores, y opcionalmente uno o más comonómeros de forma continua a uno o más reactores. Ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, 45 tales disolventes están comercialmente disponibles bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina y disolvente se separa entonces a partir del reactor y se aísla la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y 50 un tambor de separación de vapor y líquido, y se vuelve a reciclar al sistema de polimerización.

En una realización, la composición de interpolímero etileno/alfa-olefina puede producirse mediante un proceso de polimerización en disolución en un sistema de reactor dual, por ejemplo un sistema de reactor de bucle dual, en el que se polimerizan etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas en presencia de uno o más sistemas de catalizador. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más co-catalizadores.

55 En otra realización, la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede producirse mediante un proceso de polimerización en disolución en un sistema de reactor único, por ejemplo un sistema de reactor de bucle único, en el que el etileno y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas de

catalizador. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más co-catalizadores.

### Aplicaciones de uso final

La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con la presente invención puede conformarse para dar lugar a una película y puede utilizarse en diversas aplicaciones de envasado, por ejemplo aplicaciones de envasado de alimentos. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede conformarse para dar lugar a una película a través, por ejemplo, de un proceso de película soplada. En una realización, la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina se conforma para dar lugar a una película de una sola capa a través de un proceso de película soplada. En otra realización, la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede conformarse para dar lugar a una estructura de película soplada de multicapa. En otra realización, la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina puede conformarse para dar lugar a una estructura de película soplada de multicapa asociada a uno o más sustratos. Las películas sopladas preparadas de acuerdo con la presente invención pueden usarse en diversas aplicaciones de envasado, por ejemplo aplicaciones de envasado de alimentos tales como productos frescos cortados, y aperitivos. Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen un espesor en el intervalo de 31,2  $\mu\text{m}$  (1,25 milésimas de pulgada) a 102  $\mu\text{m}$  (4 milésimas de pulgada). Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen una velocidad de transmisión de oxígeno en el intervalo de 236 (600) a 315 (800), por ejemplo de 256 (650) a 296 (750), por ejemplo aproximadamente 276 (700),  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{día} \times \text{atm}$  (cc-milésima de pulgada/100 pulgadas cuadradas-día-atm), medido a 23°C y 0 % de humedad relativa. Las películas sopladas de acuerdo con la presente invención tienen una velocidad de transmisión de vapor de humedad en el intervalo de 0,43 (1,1) a 0,55 (1,4), por ejemplo aproximadamente 0,47  $\text{g}/\text{m}^2 \times \text{día}$  (1,2, gm-milésimas de pulgada/100 pulgadas cuadradas-día) @ 38 °C, 100 % HR.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención proporciona una procesabilidad y propiedades ópticas mejoradas manteniendo niveles aceptables de velocidad de transmisión de oxígeno así como velocidad de transmisión de vapor.

#### Ejemplo Comparativo 1

El Ejemplo Comparativo 1 es un copolímero de etileno-octeno que tiene una densidad de 0,9155  $\text{g}/\text{cm}^3$  y un índice en masa fundida  $I_2$  de 1,47  $\text{g}/10$  minutos, que está comercialmente disponible bajo el nombre comercial ELITE™ 5500G de The Dow Chemical Company.

#### Producción del Ejemplo de la Invención 1

La Composición de la Invención 1 se prepara de acuerdo con el siguiente procedimiento de acuerdo con las condiciones descritas en las Tablas 1-4.

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un estrecho intervalo de ebullición, disolvente isoparafínico de alta pureza, disponible comercialmente bajo el nombre comercial Isopar E de Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno de alta pureza se suministra por una tubería compartida; se presuriza mecánicamente a una presión de reacción por encima de 3,5 MPa (500 psig) antes de la entrega a los reactores; cualquier humedad residual potencial se elimina por medio del tamiz molecular 4A. Las corrientes de alimentación (etileno) del monómero del reactor se presurizan mediante un compresor mecánico hasta una presión de reacción por encima de 3,5 MPa (500 psig). Las alimentaciones de disolvente se presurizan mecánicamente a una presión de reacción superior a 3,5 MPa (500 psig). La alimentación de comonómero (1-octeno) también se presuriza mecánicamente a una presión de reacción superior a 3,5 MPa (500 psig) y se inyecta directamente en la corriente de alimentación combinada para el segundo reactor. Se inyectan tres componentes catalizadores en el primer reactor (CAT-B, RIBS-2 y MMAO-3A, definidos en la Tabla 1). El componente catalizador RIBS-2 se diluye hasta una concentración óptima. Los componentes de catalizador CAT-B y MMAO-3A se diluyen adicionalmente por lotes hasta una concentración óptima con disolvente purificado (Isopar E) antes de la inyección en el reactor. Se inyectan dos componentes de catalizador en el segundo reactor (premezcla de Ziegler-Natta y trietilaluminio (TEA)). Todos los componentes del catalizador están presurizados mecánicamente independientemente a una presión de reacción por encima de 3,5 MPa (500 psig). Todos los flujos de alimentación del catalizador del reactor se miden con medidores de flujo de masa y se controlan independientemente con bombas dosificadoras de desplazamiento positivo.

Los reactores de polimerización en disolución continuos consisten en dos bucles de líquido completo, no adiabáticos, isotérmicos, circulantes y controlados de forma independiente que funcionan en una configuración en serie. Cada reactor tiene un control independiente de todas las corrientes de alimentación nuevas de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y catalizador. Se controla de forma independiente la temperatura del disolvente combinado, monómero, comonómero e hidrógeno alimentados a cada reactor, en cualquier valor entre 10°C y 50°C y típicamente 15°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de una serie de intercambiadores de calor. El comonómero nuevo que se alimenta a los reactores de polimerización puede alinearse para añadir comonómero a una de tres opciones: el primer reactor, el segundo reactor o el disolvente común donde se divide entonces entre

ambos reactores proporcionalmente a la división de alimentación de disolvente compartido. En este ejemplo, el comonomero se alimenta al segundo reactor. La alimentación nueva total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos puntos por reactor, aproximadamente con volúmenes de reactor iguales entre cada punto de inyección. La alimentación nueva al primer reactor se controla típicamente de forma que cada inyector reciba la mitad del flujo total másico de alimentación nueva. La alimentación nueva al segundo reactor en serie se controla típicamente para mantener la mitad del flujo total másico de etileno cerca de cada inyector, y puesto que el etileno no reaccionado del primer reactor entra en el segundo reactor adyacente a la alimentación nueva de baja presión, este inyector normalmente tiene menos de la mitad del flujo total másico de alimentación nueva al segundo reactor. Los componentes de catalizador para el primer reactor se inyectan en el reactor de polimerización a través de punzones de inyección especialmente diseñados y cada uno se inyecta por separado en el mismo punto relativo en el primer reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. Los componentes de catalizador para el segundo reactor (pmezcla de Ziegler-Natta y TEA) se inyectan en el segundo reactor de polimerización a través de punzones de inyección diseñados especialmente y se inyectan cada uno en la misma posición relativa en el segundo reactor.

La alimentación del componente de catalizador principal para cada reactor (CAT-B para el primer reactor y una pmezcla de Ziegler-Natta para el segundo reactor) se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero de reactor individual en un objetivo especificado. Los componentes de co-catalizador (RIBS-2 y MMAO-3A para el primer reactor y TEA para el segundo reactor) se alimentan basándose en relaciones molares especificadas calculadas para el componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada punto de inyección nueva (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido del reactor de polimerización en circulación con elementos mezcladores estáticos Kenics. El contenido de cada reactor se hace circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada del reactor. La circulación alrededor de cada bucle de reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo. El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero disuelto) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de controlar la presión del primer reactor en un objetivo especificado) y se inyecta en el segundo reactor de polimerización de diseño similar. Después de que la corriente salga del segundo reactor, se pone en contacto con agua para detener la reacción. La corriente pasa entonces a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar uniformemente el agente de inactivación del catalizador en agua y cualquier aditivo.

Después de la adición del aditivo, el efluente (que contiene el disolvente, el monómero, el comonomero, el hidrógeno, los componentes del catalizador y el polímero disuelto) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de corriente para la separación del polímero de los otros componentes de la reacción de menor punto de ebullición. La corriente entra entonces en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas en el que el polímero se elimina del disolvente, hidrógeno y monómero y comonomero que no han reaccionado. La corriente reciclada se purifica antes de entrar nuevamente en el reactor. La masa fundida polimérica separada y desvolatilizada se combina entonces con una pequeña corriente secundaria de aditivos adicionales presentes en una masa fundida de polímero inyectada en el proceso mediante un extrusor de un solo husillo. Estos aditivos se mezclan con la masa fundida polimérica del proceso principal por medio de otra serie de elementos de mezcla estática Kenics. La corriente de polímero cargado completamente aditivo entra entonces en una matriz diseñada especialmente para la formación de pellas sumergidas, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva.

Las partes no poliméricas eliminadas en la etapa de desvolatilización pasan a través de varios equipos que separan la mayor parte del monómero que se retira del sistema, se enfría, se comprime mecánicamente y se envía por tubería de vuelta a una planta de procesamiento de hidrocarburos ligeros para su reutilización. La mayor parte del disolvente y el comonomero se reciclan de nuevo al reactor después de pasar a través de los lechos de purificación. Este disolvente puede todavía tener en su interior un comonomero que no ha reaccionado que se fortifica con comonomero nuevo antes de volver a entrar en el reactor como se ha comentado con anterioridad. Esta fortificación del co-monómero es una parte esencial del método de control de la densidad del producto. Este disolvente de reciclado puede contener algo de hidrógeno disuelto que luego se fortifica con hidrógeno nuevo para conseguir el objetivo de peso molecular del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente deja temporalmente el sistema donde se purifica y se reutiliza o se purga del sistema como co-producto.

**Tabla 1**

Descripción	Nombre químico
CAT-B	Titanio, [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,3a,8a-η)-1,5,6,7-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il]silanaminato(2-)-κN][(1,2,3,4-η)-1,3-pentadieno]-
RIBS-2	Bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis (pentafluorofenil)borato (1-) amina
MMAO-3A	Aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificado, cíclico y lineal; metil aluminoxano modificado

**Tabla 2**

		Composición de la Invención 1
Separación de alimentación de etileno	%	75,60
Punto de inyección de comonomero nuevo	#	Segundo Reactor
Flujo de Comonomero Nuevo	Kg/h (klb/h)	2866,7 (6,32)
Relación de comonomero con respecto a polímero	-	12,6
Flujo de Etileno Nuevo del Reactor Primario	Kg/h (klb/h)	15376,8 (33,9)
Relación de disolvente de reactor nuevo con respecto a etileno	-	4,80
Flujo total del disolvente del reactor primario	Kg/h (klb/h)	75931,4 (167,4)
Flujo de hidrógeno nuevo del reactor primario	kg/h (lb/h)	0,45 (1,00)
% en moles de hidrógeno en el reactor principal	% en moles	0,041
Temperatura de alimentación del reactor principal	°C	17,1
Flujo de Etileno Nuevo de Reactor Secundario	Kg/h (klb/h)	5034,9 (11,1)
Relación de disolvente de reactor con respecto a etileno	-	3,69
Flujo Total de Disolvente del Reactor Secundario	klb/h	39,7
Flujo de Hidrógeno Nuevo del Reactor Secundario	kg/h (lb/h)	1,72 (3,8)
% en moles de hidrógeno en reactor secundario	% en moles	0,49
Temperatura de alimentación del reactor secundario	°C	15,1
Flujo de derivación del lecho del reactor secundario	Kg/h (klb/h)	285,8 (0,63)
Concentración de etileno en disolvente de reciclaje	% en peso	0,5
Concentración de Comonomero de Disolvente de Reciclaje	% en peso	8,0

**Tabla 3**

		<b>Composición Inventiva 1</b>
Concentración de etileno del reactor principal	g/l	28,8
Temperatura del reactor principal	°C	145,1
Log Viscosidad del reactor principal	Log cP	3,00
Tiempo de Residencia del reactor principal	Min	9,3
Concentración del polímero del reactor principal	% en peso	14,7
Conversión de etileno del reactor principal	% en peso	72,6
Concentración de etileno del reactor secundario	G/l	6,5
Temperatura del reactor secundario	°C	188,0
Log viscosidad del reactor secundario	Log (cP)	2,89
Tiempo de residencia del reactor secundario	min	7,4
Concentración de polímero de reactor secundario	% en peso	19,4
Conversión global de etileno	%	94,2
Flujo másico de purga de etileno	kg/h (lb/h)	381 (839)

**Tabla 4**

		<b>Composición Inventiva 1</b>
Tipo de catalizador principal del reactor principal	-	CAT-B
Co-catalizador del reactor principal tipo 1	-	RIBS-2
Relación molar de co-catalizador-1 del reactor principal	-	1,2
Co-catalizador del reactor principal tipo 2	-	MMAO-3A
Relación molar de co-catalizador-2 del reactor principal	-	0,7
Eficiencia del Co-catalizador-1 del reactor principal	Mlbs poly/lb RIBS	0,07
Tipo de catalizador principal del reactor secundario	-	Ziegler-Natta
Tipo de Co-Catalizador de reactor secundario	-	TÉ
Relación molar de co-catalizador del reactor secundario	kg/kg (lb/lb)	6,5 (6,5)

## 5 Caracterización de Ejemplos Comparativos y Ejemplos de la Invención

La Composición de la Invención 1 y la Composición Comparativa 1 se sometieron a ensayo en cuanto a sus propiedades, y los resultados se presentan en las Tablas 5 - 12. La Tabla 5 contiene el índice en masa fundida y los datos de densidad. La Tabla 6 resume los datos de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Las Tablas 7 y 8 resumen los datos de espectroscopia mecánica dinámica (DMS) medidos a 190°C. La Tabla 9 contiene los datos de la resistencia en masa fundida medidos a 190°C. La Tabla 10 resume los datos de cromatografía de permeabilidad de gel. La Tabla 11 resume los datos de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF).



**Tabla 5**

Muestra	Índice en masa fundida I <sub>2</sub> a 190°C (g/10 min)	I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Composición de la Invención 1</b>	0,81	8,75	0,9153
<b>Composición Comparativa 1</b>	1,47	7,59	0,9155

**Tabla 6**

	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	T <sub>m3</sub> (°C)	Calor de fusión (J/g)	% Crist.	T <sub>c1</sub> (°C)	T <sub>c2</sub> (°C)	T <sub>c3</sub> (°C)
<b>Composición de la Invención 1</b>	122,8	117,2	102,4	136,5	46,7	102,8	91,9	59,6
<b>Composición Comparativa 1</b>	122,5	120,2	-	135	46,2	106,5	80,7	-

**Tabla 7**

	Viscosidad (Pa - s)	Viscosidad (Pa - s)	Tan Delta	Tan Delta
Frecuencia (rad/s)	<b>Composición de la Invención 1</b>	<b>Composición Comparativa 1</b>	<b>Composición de la Invención 1</b>	<b>Composición Comparativa 1</b>
0,10	13.536	6.052	3,68	12,10
0,16	12.569	5.914	3,24	9,57
0,25	11.420	5.739	2,92	7,66
0,40	10.277	5.520	2,70	6,28
0,63	9.205	5.259	2,54	5,24
1,00	8.210	4.963	2,41	4,45
1,58	7.307	4.638	2,29	3,83
2,51	6.478	4.291	2,17	3,34
3,98	5.741	3.928	2,04	2,94
6,31	5.031	3.570	1,89	2,59
10,00	4.372	3.196	1,73	2,29
15,85	3.747	2.826	1,57	2,03
25,12	3.114	2.461	1,41	1,79
39,81	2.586	2.075	1,27	1,59
63,10	2.108	1.747	1,14	1,40
100,00	1.685	1.440	1,01	1,24
[Viscosidad (0,1 rad/s)]/[Viscosidad (100 rad/s)]	8,03	4,20		

Tabla 8

	G * (Pa)	Ángulo de fase	G * (Pa)	Ángulo de fase
Frecuencia (rad/s)	Composición de la Invención 1	Composición de la Invención 1	Composición Comparativa 1	Composición Comparativa 1
0,10	1.354	74,80	605	85,27
0,16	1.992	72,83	937	84,04
0,25	2.869	71,10	1.442	82,56
0,40	4.091	69,65	2.198	80,96
0,63	5.808	68,48	3.318	79,20
1,00	8.210	67,45	4.963	77,34
1,58	11.581	66,43	7.350	75,39
2,51	16.273	65,26	10.778	73,33
3,98	22.856	63,86	15.637	71,20
6,31	31.744	62,10	22.528	68,90
10,00	43.718	59,97	31.959	66,43
15,85	59.385	57,50	44.794	63,75
25,12	78.215	54,73	61.827	60,87
39,81	103.000	51,74	82.610	57,77
63,10	133.000	48,62	110.000	54,51
100,00	168.000	45,40	144.000	51,08

Tabla 9

	Resistencia en masa fundida (cN) a 190°C
<b>Composición de la Invención 1</b>	4,7
<b>Composición Comparativa 1</b>	2,6

Tabla 10

	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>z</sub> (g/mol)
<b>Composición de la Invención 1</b>	108.351	27.843	3,89	236.634
<b>Composición Comparativa 1</b>	101.796	37.140	2,74	249.380

**Tabla 11**

Descripción	Intervalo de temperatura de cada zona (° C)			Temp. Máxima de cada zona (° C)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Composición de la Invención 1	26,32 a 31,96	32,01 a 92,61	92,68 a 109,94	28,76	76,34	98,91
Composición Comparativa 1	26,33 a 31,97	32,01 a 86	86,1 a 109,99	28,66	60,97	98,55

**Tabla 12**

Descripción	% En peso de cada zona			Mw de cada zona (g/mol)		
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Composición de la Invención 1	0,04	0,85	0,11		116.104	95.670
Composición Comparativa 1	0,04	0,56	0,40	41.691	94.753	136.202

## 5 Producción de películas sopladas

La Composición de la Invención 1 y la Composición Comparativa 1 se conformaron para dar lugar a la Película de la Invención 1 y la Película Comparativa 1, respectivamente, de acuerdo con el siguiente proceso. Las películas sopladas monocapa se fabricaron en una boquilla de "20,3 cm (8 pulgadas)" con un "husillo Standard Davis Barrier II" de polietileno. Se utilizó refrigeración externa mediante un anillo de aire y refrigeración interna de burbujas. Los parámetros generales de la película soplada usados para producir cada película soplada se presentan en la Tabla 13. Las temperaturas son las temperaturas más próximas a la tolva de pellas (barril 1), y en orden creciente, a medida que el polímero se extruye a través de la boquilla.

**Tabla 13**

Relación de soplado (BUR)	2,5
Espesor de la película	1
Separación de la boquilla (µm) ((milésimas de pulgada))	1778 (70)
<b>Perfil de temperatura (° C) ((° F))</b>	
Barril 1	177 (350)
Barril 2	213 (415)
Barril 3	185 (365)
Barril 4	152 (305)
Barril 5	152 (305)
Temperatura del tamiz	210(410)
Adaptador	210(410)
Bloque	221 (430)
Boquilla Inferior	227 (440)
Boquilla Interna	227 (440)
Boquilla Superior	227 (440)

**Producción de películas para la determinación de la tasa de rendimiento máximo de la película soplada**

La Composición de la Invención 1 y la Composición Comparativa 1 se conformaron para dar lugar a la Película de la Invención 1 y la Película Comparativa 1, respectivamente, de acuerdo con el siguiente proceso. Las muestras se prepararon a una velocidad controlada y a una velocidad máxima. La velocidad controlada fue de 13 kg/h (250 libras/h), lo que equivale a una tasa de rendimiento de 0,66 g/s/cm (10,0 libras/h/pulgada) de circunferencia de la boquilla. El diámetro de la boquilla usado para los ensayos de rendimiento máximo era una boquilla de 20,3 cm (8 pulgadas), de modo que para la velocidad controlada, como ejemplo, la conversión entre "kg/h (libras/h)" y "g/s/cm (libras/h/pulgada)" de la circunferencia de la boquilla, se muestra en la ecuación siguiente. Similarmente, tal ecuación puede usarse para otras tasas, tales como la tasa máxima, sustituyendo la tasa máxima en la ecuación siguiente para determinar la "g/s/cm (libras/h/pulgada)" de la circunferencia de la boquilla.

$$\text{g/s/cm (libras/h/pulgada) de la Circunferencia de la boquilla} = (250 \text{ libras/h}) / (8 * \pi) = 10$$

La tasa máxima para una muestra dada se determinó aumentando la tasa de rendimiento hasta el punto en que la estabilidad de la burbuja sea el factor limitante. El perfil del extrusor se mantuvo para ambas muestras (tasa estándar y tasa máxima), sin embargo la temperatura en masa fundida fue mayor para las muestras de tasa máxima, debido al aumento de la tasa de cizalladura con una mayor velocidad del motor (rpm, revoluciones por minuto). La máxima estabilidad de la burbuja se determinó tomando la burbuja hasta el punto en el que no permaneciera asentada sobre el anillo de aire. En ese momento, la tasa se redujo al punto donde la burbuja se restableció sobre el anillo de aire, y luego se recogió una muestra. El enfriamiento en la burbuja se ajustó ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se tomó como la tasa de rendimiento máxima al tiempo que se mantiene la estabilidad de la burbuja.

Las propiedades de la película de la invención 1 se midieron y se enumeran en la Tabla 14. Las tasas máximas de película soplada obtenidas se enumeran en la Tabla 15.

**Tabla 14**

	Película de la Invención 1
Turbidez (%)	14
Turbidez interna (%)	1,75
Brillo 45° (%)	40
Claridad (%)	98
Desgarro MD Elmendorf (g)	251
Desgarro CD Elmendorf (g)	519
Desgarro MD normalizado de Elmendorf (g/μm) ((g/milésima de pulgada))	9,1 (234)
Desgarro CD Normalizado Elmendorf (g/μm) ((g/milésima de pulgada))	19,7 (506)
Dardo B (g)	472
2% MD Módulo Secante (MPa) ((psi))	131,8 (18.833)
2% Módulo secante de CD (MPa) ((psi))	137,3 (19.611)
MD Carga máxima (N) ((1bf))	24,0 (5,4)
CD Carga máxima (N) ((1bf))	30,3 (6,8)
Tensión MD al límite elástico (MPa) ((Psi))	7,84 (1.120)
Tensión CD al límite elástico (MPa) ((Psi))	8,26 (1.180)
Deformación MD hasta rotura (%)	416
Tensión de CD hasta rotura (%)	646
Tensión MD de rotura ruptura (MPa) ((psi))	34,1 (4.864)
Tensión CD de rotura (MPa) ((psi))	42,3 (6.048)

Tabla 15

	Película de la Invención 1	Película Comparativa 1
Aumento de la tasa de película soplada en % de aumento con respecto a la comparativa	19 %	n/A
Velocidad de funcionamiento específica, pph por pulgada de la circunferencia de la boquilla	15,4	12,9

### Métodos de ensayo

- 5 Los métodos de prueba incluyen lo siguiente:

#### Densidad

- Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 190°C (374 °F), durante cinco minutos, a 68 MPa (10.000 psi). La temperatura se mantuvo a 190°C (374 °F) durante los cinco minutos anteriores, y luego la presión se aumentó a 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos.
- 10 Esto fue seguido de una retención de un minuto a 21°C (70 °F) y 207 MPa (30.000 psi). Las mediciones se realizaron dentro de una hora de prensado de muestras usando ASTM D792-08, Método B.

#### Índice en masa fundida

- Se midió el Índice en masa fundida ( $I_2$ ), de acuerdo con ASTM D 1238-10, condición 190°C/2,16 kg, Método A, y se presentó en gramos eluidos por 10 minutos.
- 15 Se midió el Índice en masa fundida ( $I_{10}$ ) de acuerdo con ASTM D 1238-10, condición 190°C/10 kg, Método A, y se presentó en gramos eluidos por 10 minutos.

#### Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC)

- Las muestras se analizaron con un instrumento GPC de alta temperatura (modelo PL220, Polymer Laboratories, Inc., ahora Agilent). Se usaron mediciones convencionales de GPC para determinar el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) del polímero y para determinar la distribución de peso molecular, MWD o  $M_w/M_n$ . También se determinó el peso molecular promedio en  $z$ ,  $M_z$ . El método empleó el método de calibración universal bien conocido basado en el concepto de volumen hidrodinámico y la calibración se realizó utilizando estándares de poliestireno estrecho (PS) junto con tres columnas Mixed-B de 10  $\mu\text{m}$  (Polymer Laboratories Inc, ahora Agilent) que operaban en un sistema temperatura de 140°C. Se prepararon muestras de polietileno a una concentración de 2 mg/ml en disolvente de 1,2,4-triclorobenceno agitando lentamente la muestra en TCB a 160°C durante 4 horas. El caudal era de 1,0 ml/min y el tamaño de la inyección era de 200 microlitros. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente fueron rociadas con nitrógeno. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares equivalentes de polietileno usando un factor de corrección de 0,4316 tal como se comenta en la bibliografía (T. Williams y I.M. Ward, Polym. Letters, 6, 621-624 (1968)). Se utilizó un polinomio de tercer orden para ajustar los respectivos pesos moleculares equivalentes de polietileno de los patrones a los volúmenes de elución observados.
- 20
- 25
- 30

#### Método de Separación por Elución y Cristalización (CEF)

- El análisis de la distribución del comonomero se realiza con Separación por Elución y Cristalización (CEF) (Polymer Char en España) (B Monrabal et al, Macromol. Symp. 257,71-79 (2007)). Como disolvente se usa ortodichlorobenceno (ODCB) con 600 ppm de hidroxitolueno butilado antioxidante (BHT). La preparación de la muestra se realiza con un dispositivo automático de toma de muestras a 160°C durante 2 horas bajo agitación a 4 mg/ml (a menos que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300  $\mu\text{l}$ . El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos, elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es de 0,50 ml/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo. La columna de CEF se rellena, por parte de Dow Chemical Company, con perlas de vidrio a 125  $\mu\text{m} \pm 6\%$  (MO-SCI Specialty Products) con tubo de acero inoxidable de 0,32 cm (1/8 de pulgada). Las perlas de vidrio se lavan con ácido por parte de MO-SCI Specialty a solicitud de Dow Chemical Company. El volumen de la columna es 2,06 ml. La calibración de la temperatura de la columna se realiza usando una mezcla de polietileno lineal 1475a (1,0 mg/ml) y Eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de modo que el polietileno lineal NIST 1475a tenga una
- 35
- 40
- 45

temperatura máxima a 101,0°C y Eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal NIST 1475a mg/ml) y hexacontano (Fluka, pureza,  $\geq 97,0\%$ , 1 mg/ml). Se logra una separación de línea base de hexacontano y polietileno NIST 1475a. La relación de área de hexacontano (de 35,0 a 67,0°C) con respecto al área de NIST 1475a de 67,0 a 110,0°C es de 50 a 50, la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0°C es  $<1,8\%$  en peso. La resolución de columna CEF se define en la siguiente ecuación:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máxima de NIST 1475a} - \text{Temperatura Máxima de Hexacontano}}{\text{Anchura a la mitad de altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a la mitad de altura de Hexacontano}}$$

donde la resolución de la columna es 6,0.

### Resistencia en masa fundida

10 Las mediciones de resistencia en masa fundida se realizaron en un Gottfert Rheotens 71,97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180°) de longitud de 30 mm, un diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad constante de pistón de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo convencional fue de 190°C. La muestra se extrajo uniaxialmente a un conjunto de rodillos de presión con aceleración, situadas a 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. La resistencia en masa fundida se presentó como la fuerza de la meseta (cN) antes de que la hebra se rompiera. Se usaron las siguientes condiciones en las mediciones de la resistencia en masa fundida: velocidad del émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

### Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS)

25 Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de espesor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177°C (350 ° F), durante cinco minutos, bajo presión de 10,5 MPa (1500 psi), al aire. La muestra se sacó entonces de la prensa y se colocó sobre un mostrador para enfriar.

30 Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa, y se dejó fundir durante cinco minutos a 190°C. Las placas se cerraron entonces hasta una separación de "2 mm", se recortó la muestra (se extrajo la muestra adicional que se extendía más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro"), y después se inició la prueba. El método tuvo un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación fue constante a 10 %. Se calcularon la viscosidad del complejo  $\eta^*$ ,  $\tan(\delta)$  o  $\tan \delta$ , la viscosidad a 0,1 rad/s ( $V_{0,1}$ ), la viscosidad a 100 rad/s ( $V_{100}$ ) y la relación de viscosidad ( $V_{0,1}/V_{100}$ ) de estos datos.

### 35 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en una amplia gama de temperaturas. Por ejemplo se usó el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automatizado de toma de muestras para realizar este análisis. Durante la prueba, se utilizó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensó en masa fundida para dar lugar a una película delgada a aproximadamente 175°C; la muestra en masa fundida se enfrió a continuación a temperatura ambiente (aprox. 25°C). La muestra de película se formó comprimiendo una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175 °C a 10,5 MPa (1.500 psi) y 30 segundos, para formar una película de espesor de "2,54  $\mu\text{m}$  (0,1) a 5,08  $\mu\text{m}$  (0,2 milésimas de pulgada)". Se extrajo una muestra de ensayo de 3-10 mg, 6 mm de diámetro a partir del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una cazoleta de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se cerró con tapa corrugada. A continuación se realizó un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó subiendo y bajando la temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calentó rápidamente a 180°C, y se mantuvo isotérmica durante cinco minutos, con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfrió a -40°C, a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto, y se mantuvo isotérmica a -40°C durante cinco minutos. La muestra se calentó después a 150°C (ésta es la rampa de "segundo calentamiento") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registraron las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó fijando los puntos finales de línea base desde el comienzo de la cristalización a -20°C. La curva de calor se analizó mediante el establecimiento de puntos finales de línea base desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados fueron temperatura de fusión máxima ( $T_m$ ), temperatura de cristalización máxima ( $T_c$ ), calor de fusión ( $H_f$ ) (En julios por gramo) y porcentaje de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno

utilizando: % Cristalinidad =  $((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100$ . El calor de fusión ( $H_f$ ) Y la temperatura máxima de fusión se presentaron a partir de la curva de segundo calentamiento. La temperatura de cristalización máxima se determina a partir de la curva de enfriamiento.

### Ensayo de Película

- 5 Las propiedades físicas siguientes se midieron en las películas como se describe en la sección experimental.
- Turbidez Total (Global) y Turbidez Interna: La turbidez interna y la turbidez total se midieron de acuerdo con la norma ASTM D 1003-07. La turbidez interna se obtuvo mediante el ajuste del índice de refracción utilizando aceite mineral (1-2 cucharaditas), que se aplicó como recubrimiento sobre cada superficie de la película. Se utilizó Hazegard Plus (BYK-Gardner USA, Columbia, MD) para el ensayo. Para cada ensayo, se examinaron cinco muestras y se presentó un promedio. Las dimensiones de la muestra fueron "15,2 cm (6 pulgadas) x 15,2 cm (6 pulgadas)"
- 10 Brillo a 45°: ASTM D2457-08 (media de cinco muestras de película, cada muestra "25,4 cm (10 pulgadas) x 25,4 cm (10 pulgadas)").
- 15 Claridad: ASTM D1746-09 (media de cinco muestras de película, cada muestra "25,4 cm (10 pulgadas) x 25,4 cm (10 pulgadas)").
- 2% Módulo Secante- MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal): ASTM D882-10 (media de cinco muestras de película en cada dirección, cada muestra "2,54 cm (1 pulgada) x 15,2 cm").
- Resistencia al Desgarro de Elmendorf MD y CD: ASTM D1922-09 (promedio de 15 muestras de película en cada dirección, cada muestra "7,6 cm (3 pulgadas) x 6,4 cm (2,5 pulgadas)" forma de media luna).
- 20 Resistencia a la tracción MD y CD: ASTM D882-10 (promedio de cinco muestras de película en cada dirección, cada muestra "2,54 cm (1 pulgada) x 15,2 cm (6 pulgadas)").
- Resistencia al impacto de dardo: ASTM D1709-09 (mínimo 20 gotas para lograr un fallo de 50 %, típicamente diez tiras de 25,4 cm (10 pulgadas) x 91,4 cm (36 pulgadas)).
- 25 La transmisión de oxígeno se midió mediante ASTM D-3985 mediante Mocon calibrado OX-TRAN® 2/ 21 unidad a 23°C y 0 % de humedad relativa en  $\text{cm}^3 \text{ m}^2 \times \text{día} \times \text{atm}$  (cc-milésima de pulgada/100 pulgada cuadrada-día-atm).
- La velocidad de transmisión del vapor de humedad se midió mediante ASTM F-1249 por medio de un Mocon PERMATRAN-W calibrado® 700 Unidad a 38°C y 100 % de humedad relativa.
- 30 La presente invención puede realizarse en otras formas sin apartarse del espíritu y sus atributos esenciales y, por consiguiente, debe hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas, en lugar de a la memoria descriptiva anterior, tal y como viene indicado por el alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina adecuada para aplicaciones de película soplada que comprende más de 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno y 20 por ciento o menos en peso de unidades derivadas de uno o más co-monómeros de alfa-olefina, en la que dicha composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,918 g/cm<sup>3</sup> (medido de acuerdo con ASTM D 4703-10),
- un índice en masa fundida I<sub>2</sub> en el intervalo de 0,5 a 1,1 g/10 minutos (medido de acuerdo con ASTM D 1238-10, una relación de flujo en masa fundida I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> en el intervalo de 8 a 10,
- 10 una resistencia en masa fundida en el intervalo de 3 a 6 cN (medida como se describe en la memoria descriptiva),
- una fracción de temperatura más alta en el intervalo de 8 a 15 por ciento determinado por CEF,
- una fracción más alta de temperatura máxima por CEF en el intervalo de 96 a 100°C y una fracción de temperatura más baja de CEF en el intervalo de 2 a 5 por ciento, medida como se describe en esta memoria descriptiva,
- 15 una curva térmica DSC que tiene tres picos de fusión con un pico de fusión de temperatura más alta en el intervalo de 120 a 124°C, medida como se describe en la memoria descriptiva, y
- y una cristalinidad en el intervalo de 40 a 50 por ciento
2. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina según la reivindicación 1, en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad de desde 0,910 a 0,916 g/cm<sup>3</sup>.
- 20 3. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice en masa fundida I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> en el intervalo de 8,2 a 9,4.
4. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 3 a 5.
- 25 5. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una resistencia en masa fundida de 4 a 5 cN.
6. La composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende uno o más LLDPE.



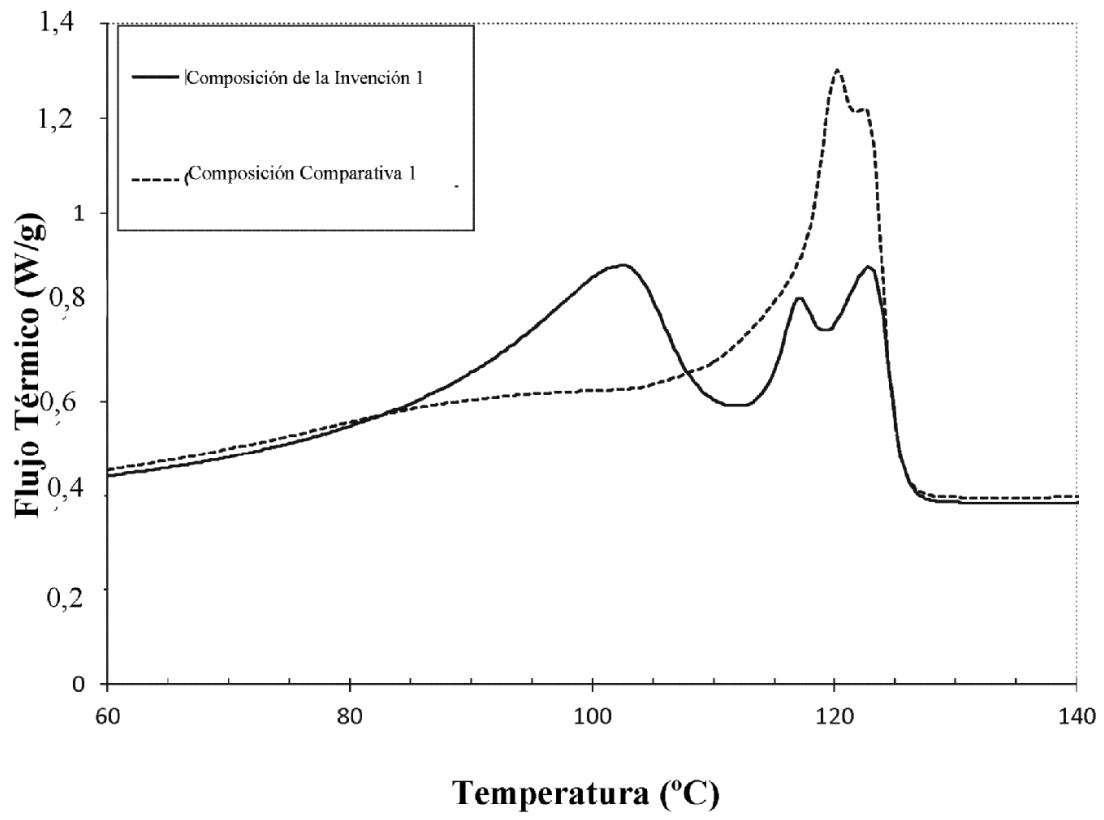


Figura 1

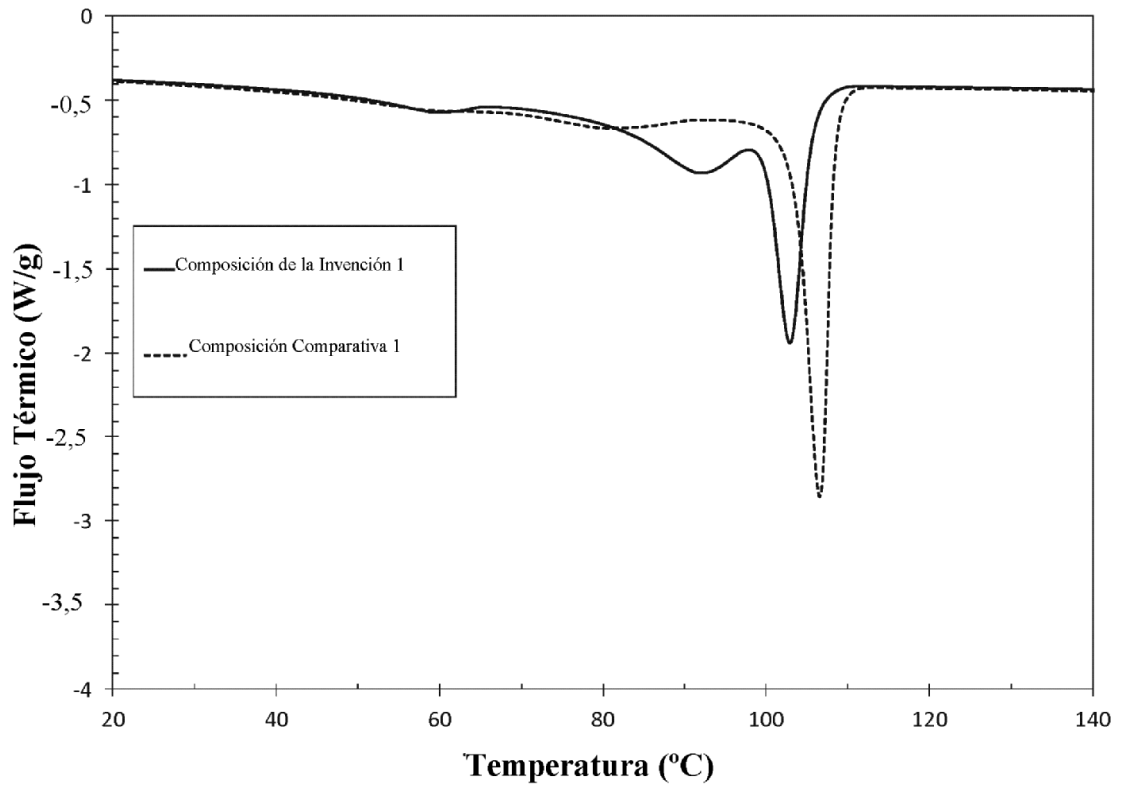


Figura 2

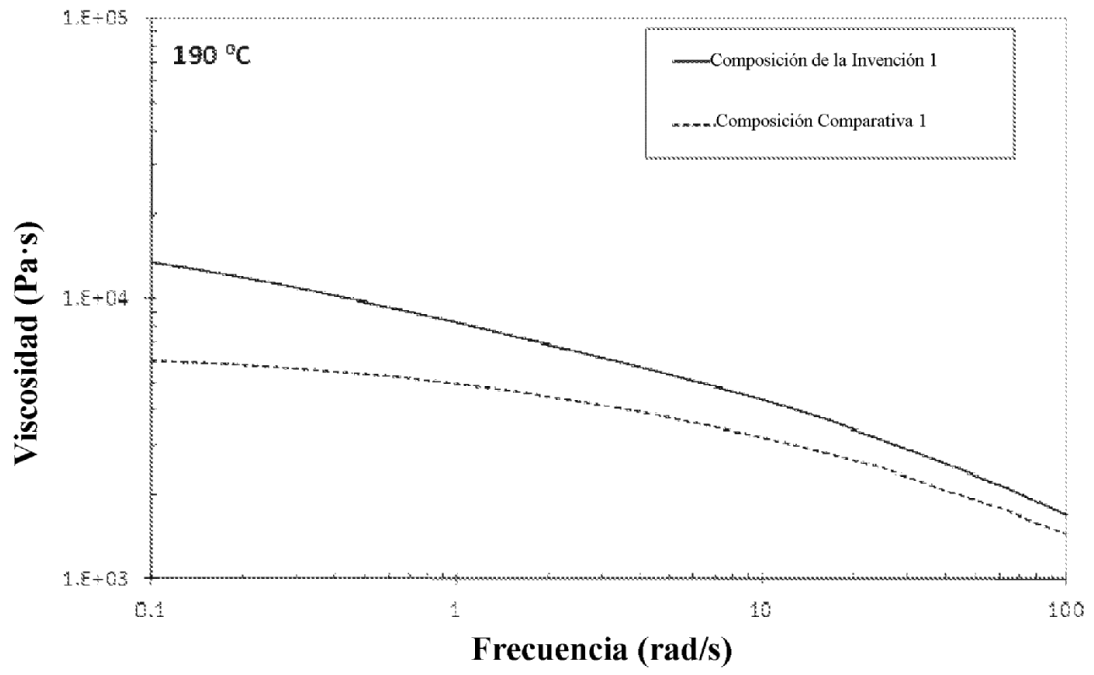


Figura 3

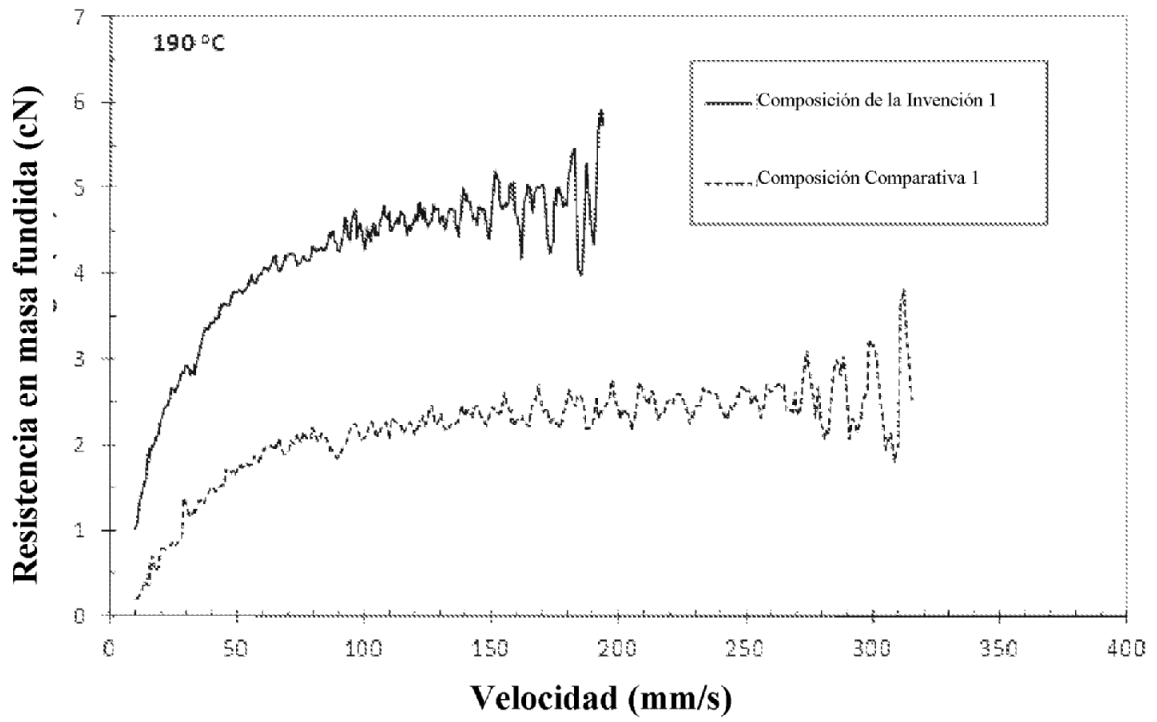


Figura 4

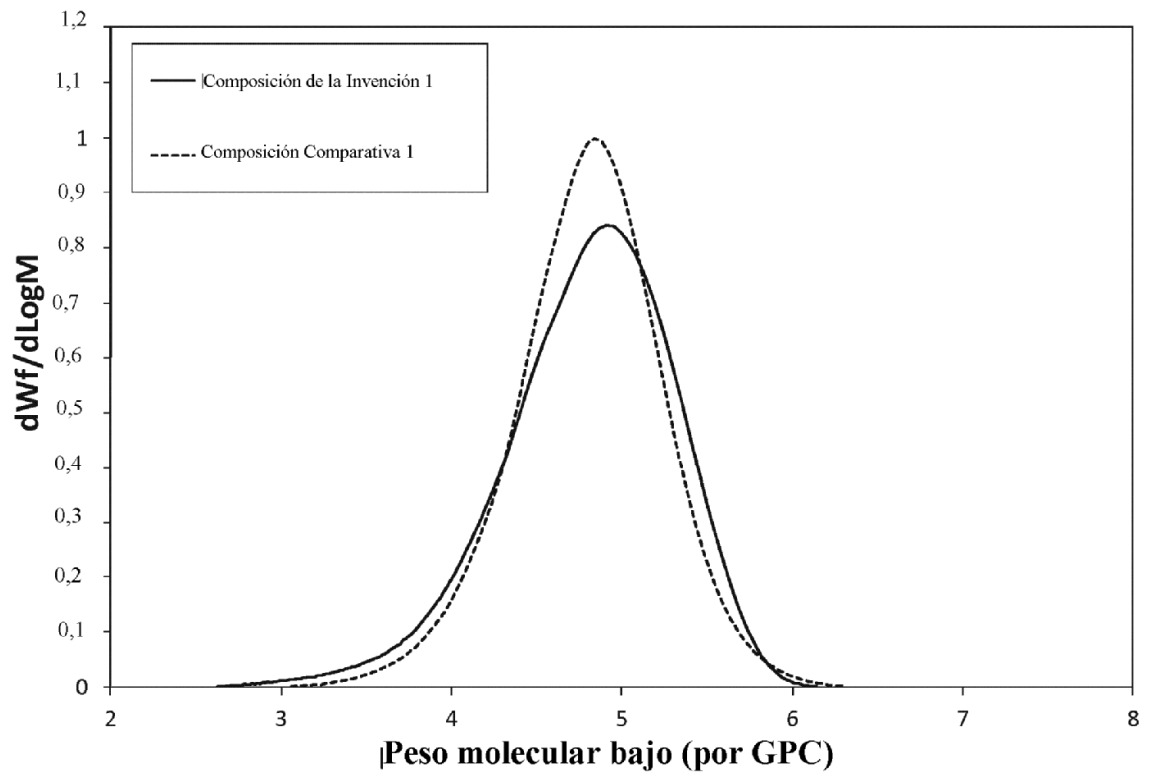


Figura 5

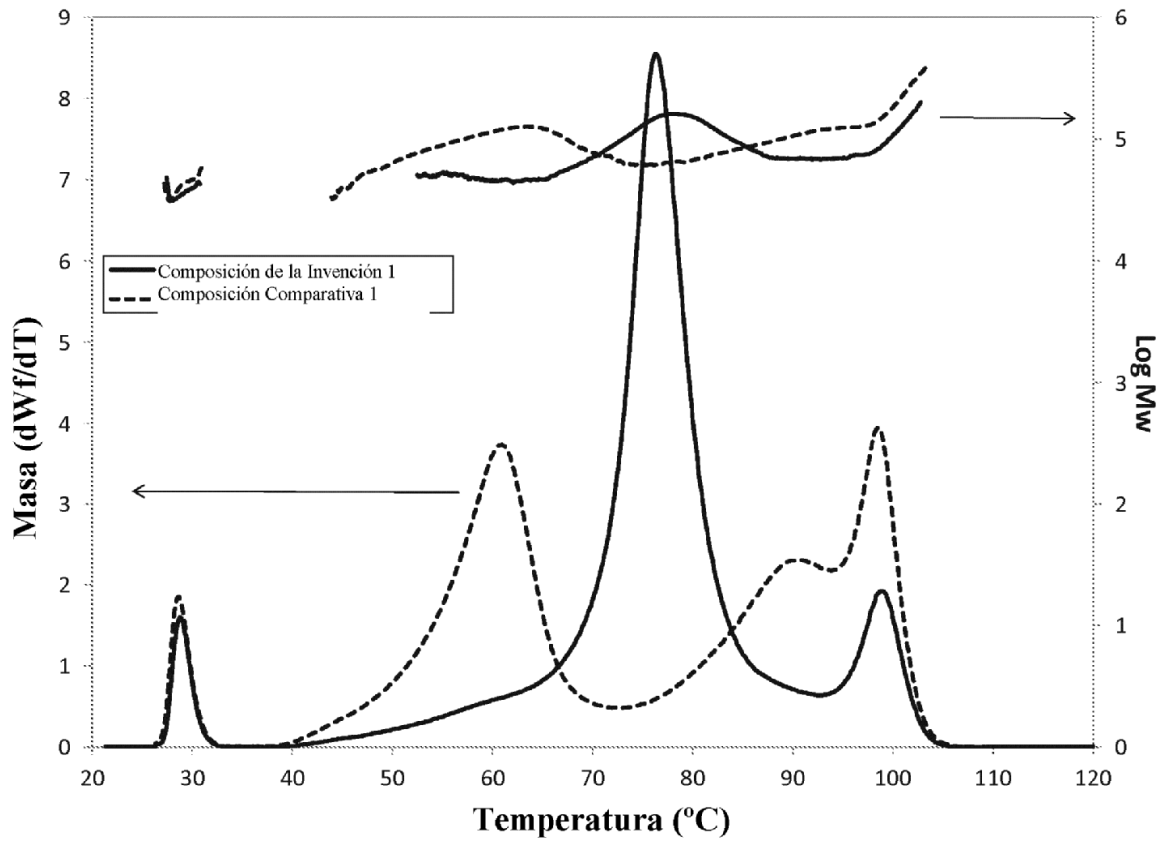


Figura 6