

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 112**

51 Int. Cl.:

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/64 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2015** **PCT/US2015/037872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15200743**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2015** **E 15734535 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3160740**

54 Título: **Películas sopladas con dureza mejorada**

30 Prioridad:

26.06.2014 US 201462017525 P

24.04.2015 US 201562152402 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.05.2024

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

WANG, JIAN;

JAIN, PRADEEP;

DEMIORS, MEHMET;

PATEL, RAJEN M.;

GUERRA, SUZANNE M.;

LEANO, MAURICIO E.;

MA, HONGMING;

BILGEN, MUSTAFA y

OLAJIDE, JR., FRANCIS O.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 970 112 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

Películas sopladas con dureza mejorada

5 **Campo**

La presente invención se refiere generalmente a películas sopladas y, en algunos aspectos, a películas sopladas que tienen una dureza mejorada.

10 **Introducción**

Se han empleado varias técnicas de polimerización, usando diferentes sistemas catalíticos, para producir composiciones poliméricas basadas en etileno adecuadas para películas. Las composiciones poliméricas basadas en etileno se describen en las siguientes referencias: US-5844045 (ver también US-5869575 y US-6448341), US-6566446, US-5677383 (ver también US-6111023), US-5977251, US-2015/0148490, US-20150148491 y WO2014/058639. El documento WO2014100889 A1 se refiere a composiciones y películas de mezcla de polietileno. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de composiciones que puedan usarse para formar películas con una dureza mejorada, manteniendo al mismo tiempo un buen equilibrio entre las otras propiedades físicas de la película, tales como resistencia al desgarro, punción y propiedades ópticas.

20 **Resumen**

La presente invención utiliza polímeros basados en etileno que presentan ciertas características en la formación de películas sopladas con propiedades deseables. Por ejemplo, en algunas realizaciones, las películas sopladas tienen una dureza mejorada (p. ej., medida por la resistencia al impacto con dardo) en comparación con las películas sopladas formadas a partir de otros polímeros basados en etileno, manteniendo al mismo tiempo un buen equilibrio entre las otras propiedades (p. ej., resistencia al desgarro, propiedades ópticas, etc.).

En un aspecto, la presente invención proporciona una película soplada que comprende una capa formada a partir de una composición que comprende una primera composición, en donde la primera composición comprende al menos un polímero basado en etileno y en donde la primera composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9, y una relación de índice de fusión ($110/I_2$) que cumple con la siguiente ecuación: $110/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(12)$; en donde la primera composición tiene una relación de índice de fusión $110/I_2$ inferior o igual a 9,2; y en donde la película soplada comprende al menos el 20 por ciento en peso de la primera composición; en donde el MWCDI es el índice de distribución de comonomeros ponderado molecular y se mide como se describe en la descripción.

Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la descripción detallada.

40 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 representa el gráfico de “SCB_f contra la razón de área de IR5” para diez patrones de SCB.

La Figura 2 representa los diversos perfiles de GPC para la determinación de la relación de altura de IR5 para la primera composición 2 de la invención.

45 La Figura 3 representa el gráfico de “SCB_f versus logaritmo del peso molecular equivalente de polietileno Mw_i (GPC)” para la primera composición 2 de la invención.

50 La Figura 4 representa un gráfico del “porcentaje en moles de comonomero versus logaritmo del peso molecular equivalente de polietileno Mw_i (GPC)” para la primera composición 2 de la invención.

La Figura 5 representa algunas superposiciones de los perfiles MWD de GPC y las correspondientes distribución de comonomero para algunas composiciones de la invención y comparativas (densidad 0,916-0,919 g/cc).

55 La Figura 6 representa algunas superposiciones de los perfiles MWD de GPC y las correspondientes distribución de comonomero para algunas composiciones de la invención y comparativas (densidad 0,924-0,926 g/cc).

La Figura 7 representa algunas superposiciones de los perfiles MWD de GPC y las correspondientes distribución de comonomero para algunas composiciones de la invención y comparativas (estiramiento por fundición).

60 **Descripción detallada**

Se ha descubierto que las composiciones de la invención se pueden usar para formar películas de la invención con una dureza mejorada. Dichas composiciones contienen un polímero basado en etileno que tiene una distribución de comonomero superior, con una concentración de comonomero significativamente mayor, y una buena distribución de comonomero, en las moléculas de polímero de alto peso molecular y una concentración de comonomero

significativamente menor en las moléculas de polímero de bajo peso molecular, en comparación con los polímeros convencionales de la técnica a la misma densidad general. También se ha descubierto que el polímero basado en etileno tiene un grado de LCB (ramificación de cadena larga) bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado de esta distribución optimizada del comonomero, así como de la naturaleza inherente de LCB baja, las composiciones de la invención tienen más cadenas de unión y, por lo tanto, una dureza mejorada de la película. Las composiciones de la presente invención se pueden usar para formar las películas sopladas de la presente invención.

Como se analizó anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende una primera composición, que comprende al menos un polímero basado en etileno, en donde la primera composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fusión (110/12) que cumple con la siguiente ecuación: $110/12 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$; en donde la primera composición tiene una relación de índice de fusión 110/12 inferior o igual a 9,2; y en donde la película soplada comprende al menos el 20 por ciento en peso de la primera composición; en donde el MWCDI es el índice de distribución de comonomeros ponderado molecular y se mide como se describe en la descripción.

La composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente descripción.

La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente descripción.

Un polímero basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

En una realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 10,0, adicionalmente inferior o igual a 8,0, adicionalmente inferior o igual a 6,0.

En una realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 5,0, adicionalmente inferior o igual a 4,0, adicionalmente inferior o igual a 3,0.

En una realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI superior o igual a 1,0, adicionalmente superior o igual a 1,1, adicionalmente superior o igual a 1,2.

En una realización, la primera composición tiene un valor de MWCDI superior o igual a 1,3, adicionalmente superior o igual a 1,4, adicionalmente superior o igual a 1,5.

En una realización, la primera composición tiene una relación de índice de fusión 110/12 superior o igual a 7,0, adicionalmente superior o igual a 7,1, adicionalmente superior o igual a 7,2, adicionalmente superior o igual a 7,3.

La primera composición tiene una relación de índice de fusión 110/12 menor o igual a 9,2, preferiblemente inferior o igual a 9,0, adicionalmente inferior o igual a 8,8, adicionalmente inferior o igual a 8,5.

En una realización, la primera composición tiene un valor de ZSVR de 1,2 a 3,0, adicionalmente de 1,2 a 2,5, adicionalmente de 1,2 a 2,0.

En una realización, la primera composición tiene un nivel de insaturación vinílica superior a 10 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales. Por ejemplo, superior a 20 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 50 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 70 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales, o superior a 100 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales.

En una realización, la primera composición tiene una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,940 g/cm³, por ejemplo, de 0,910 a 0,930, o de 0,910 a 0,925 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,910, 0,912, o 0,914 g/cm³ hasta un límite superior de 0,925, 0,927 o 0,930 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

En una realización, la primera composición tiene un índice de fusión (I_2 o 12; a 190 °C y 2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 minutos, por ejemplo de 0,1 a 30 g/10 minutos, o de 0,1 a 20 g/10 minutos, o de 0,1 a 10 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I_2 o 12; a 190 °C y 2,16 kg) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,2 o 0,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 10, 15, 20, 25, 30, 40 o 50 g/10 minutos.

En una realización, la primera composición tiene una distribución de peso molecular, expresada como la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número (M_w/M_n ; según lo determinado por la GPC conv.) en el intervalo desde 2,2 hasta 5,0. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 3,0, 3,2 o 3,4 hasta un límite superior de 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,5, 5,0.

En una realización, la primera composición tiene un peso molecular promedio en número (M_n ; según lo determinado por la GPC conv.) en el intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 10.000, 20.000 o 25.000 g/mol hasta un límite superior de 35.000, 40.000, 45.000 o 50.000 g/mol.

En una realización, la primera composición tiene un peso molecular promedio en peso (M_w ; según lo determinado por la GPC conv.) en el intervalo de 70.000 a 200.000 g/mol. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 70.000, 75.000 o 78.000 g/mol hasta un límite superior de 120.000, 140.000, 160.000, 180.000 o 200.000 g/mol.

En una realización, la primera composición tiene una relación de viscosidad en estado fundido, $\text{Eta}^*0,1/\text{Eta}^*100$, en el intervalo de 2,2 a 7,0. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número puede ser desde un límite inferior de 2,2, 2,3, 2,4 o 2,5 hasta un límite superior de 6,0, 6,2, 6,5 o 7,0.

En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina y, adicionalmente, un copolímero de etileno/ α -olefina.

En una realización, el primer polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina y, adicionalmente, un copolímero de etileno/ α -olefina.

En una realización, la α -olefina tiene menos de o hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y, adicionalmente, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno, o el primer polímero basado en etileno, tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n ; según lo determinado por la GPC conv.) en el intervalo de 1,5 a 4,0, por ejemplo, de 1,5 a 3,5, o de 2,0 a 3,0. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 1,5, 1,7, 2,0, 2,1 o 2,2 hasta un límite superior de 2,5, 2,6, 2,8, 3,0, 3,5 o 4,0.

En una realización, la primera composición comprende además un segundo polímero basado en etileno. En una realización adicional, el segundo polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina y, adicionalmente, un copolímero de etileno/ α -olefina, o un LDPE.

En una realización, la α -olefina tiene menos de o hasta 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; o, como alternativa, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno y, adicionalmente, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado y, adicionalmente, un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Los interpolímeros y copolímeros de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificados se producen típicamente usando un sistema catalítico de tipo Ziegler/Natta, y tienen más comonómero distribuido en las moléculas de menor peso molecular del polímero.

En una realización, el segundo polímero basado en etileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) en el intervalo de 3,0 a 5,0, por ejemplo, de 3,2 a 4,6. Por ejemplo, la distribución de peso molecular (M_w/M_n) puede ser desde un límite inferior de 3,2, 3,3, 3,5, 3,7 o 3,9 hasta un límite superior de 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5,0.

En una realización, la composición comprende del 50 al 80 % en peso, o del 50 al 85 % en peso, o del 50 al 95 % en peso de la primera composición, basado en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende una cantidad superior o igual al 80 % en peso, o superior o igual al 85 % en peso, o superior o igual al 90 % en peso, o superior o igual al 95 % en peso, o superior o igual al 98 % en peso de la primera composición, basada en el peso de la composición.

En una realización, la composición comprende además otro polímero. En una realización adicional, el polímero se selecciona de los siguientes: un LLDPE, un VLDPE (un polietileno de muy baja densidad), un MDPE, un LDPE, un HDPE, un HMWHDPE (un HDPE de alto peso molecular), un polímero basado en propileno, un plastómero de poliolefina), un elastómero de poliolefina, un copolímero en bloque de olefina, un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un poliisobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos.

En una realización, la composición comprende además un LDPE. En una realización adicional, el LDPE está presente en una cantidad del 5 al 50 % en peso, adicionalmente del 10 al 40 % en peso, adicionalmente del 15 al 30 % en peso, basada en el peso de la composición. En una realización adicional, el LDPE tiene una densidad de 0,915 a 0,930 g/cc, y un índice de fusión (I_2) de 0,15 a 10 g/10 min, adicionalmente de 0,25 a 10 g/10 min.

En una realización, la composición comprende además uno o más aditivos.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención como se describe en la presente memoria. En una realización adicional, el artículo es una película o un recubrimiento.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una película soplada formada a partir de cualquiera de las composiciones de la invención como se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, la película soplada es una película monocapa. La película soplada, en algunas realizaciones, es una película multicapa.

En algunas realizaciones, una película soplada de la presente invención tiene un espesor de hasta 30 mil. Por ejemplo, la película soplada puede tener un espesor desde un límite inferior de 0,25 mil, 0,5 mil, 0,7 mil, 1,0 mil, 1,75 mil y 2,0 mil hasta un límite superior de 4,0 mil, 6,0 mil, 10 mil, 15 mil, 20 mil, 25 mil o 30 mil.

Una película soplada de la presente invención comprende al menos 20 por ciento en peso de la composición de la invención, preferiblemente al menos 30 por ciento en peso de la composición de la invención, y más preferiblemente al menos 40 por ciento en peso de la composición de la invención.

En algunas realizaciones en donde la película soplada es una película multicapa, la película puede comprender además una segunda capa, en donde la segunda capa comprende un polímero seleccionado de los siguientes: la composición de la invención, un LLDPE, un VLDPE (un polietileno de muy baja densidad), un MDPE, un LDPE, un HDPE, un HMWHDPE (un HDPE de alto peso molecular), un polímero basado en propileno, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero en bloque de olefina, un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un isobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos. La película soplada, en algunas realizaciones, puede comprender una tercera capa, en donde la tercera capa comprende un polímero seleccionado de los siguientes: la primera composición, un LLDPE, un VLDPE, un LDPE, un MDPE, un HDPE, un HMWHDPE, un polímero basado en propileno, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero en bloque de olefina, un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un isobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos.

Una película soplada multicapa puede comprender hasta 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 capas en diversas realizaciones.

En algunas realizaciones, la composición de la invención usada en la capa de película soplada tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,945 g/cm³, por ejemplo, de 0,895 a 0,940, o de 0,905 a 0,935 g/cm³, o de 0,910 a 0,928 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,885, 0,895, 0,905 o 0,910 g/cm³ hasta un límite superior de 0,928, 0,935, 0,940 o 0,945 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc).

En una realización, la composición de la invención usada en la capa de la película soplada tiene un índice de fusión (I_2 o I_2 ; a 190 °C y 2,16 kg) de 0,3 a 5 g/10 minutos, por ejemplo de 0,5 a 3 g/10 minutos, o de 0,5 a 2 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I_2 o I_2 ; a 190 °C y 2,16 kg) puede ser desde un límite inferior de 0,3 o 0,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 2,0, 3,0, 4,0 o 5,0 g/10 minutos.

En algunas realizaciones, la película soplada que comprende una capa formada a partir de la composición de la invención puede laminarse junto con otra película o una estructura tejida.

En algunas realizaciones, en una película soplada que comprende una capa formada a partir de la composición que comprende la composición de la invención, la capa puede ser una capa de sellado y/o una capa externa de protección.

Las películas sopladas de la presente invención pueden incorporarse en una variedad de artículos que incluyen, por ejemplo, envases para alimentos, materiales para empaque industrial y de consumo, películas para la construcción, películas espumadas y otros.

Los envases para alimentos pueden comprender una película soplada según la presente invención. En dichos envases para alimentos se puede suministrar una variedad de productos alimenticios conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen, por ejemplo, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes para cocinar (p. ej., azúcar, harina, etc.), etc.

Los materiales para empaque industrial y de consumo pueden comprender una película soplada según la presente invención. Los materiales para empaque industrial y de consumo ilustrativos incluyen películas para la construcción (que incluyen, p. ej., contrapiso de hormigón), películas protectoras, películas para aplicaciones de gestión de desechos, películas agrícolas, sacos de transporte de servicio pesado, envolturas de ensilaje, bolsas de ensilaje, películas estirables sopladas para envoltura, películas retráctiles para colación, películas para enfundado estirable, películas para enfundado retráctil, revestimientos industriales y de consumo y otros. En realizaciones relacionadas con envolturas de ensilaje o estirables, en algunas realizaciones las envolturas de ensilaje o estirables pueden comprender además polioisobutileno. Las películas para la construcción ilustrativas que pueden comprender una película soplada de la presente invención incluyen películas para la protección de superficie, barreras contra el vapor/gas para el uso debajo de losas de hormigón (contrapiso de hormigón) y otras.

Polimerización

Los procesos de polimerización incluyen, pero no se limitan a, procesos de polimerización en solución que usan uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores adiabáticos, reactores de tanque agitado, reactores autoclave en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones poliméricas basadas en etileno pueden producirse, por ejemplo, mediante un proceso de polimerización en fase de solución usando uno o más reactores de bucle, reactores adiabáticos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de polimerización en fase de solución se produce en uno o más reactores bien mezclados, tales como uno o más reactores de bucle, o uno o más reactores adiabáticos a una temperatura en el intervalo de 115 a 250 °C; por ejemplo, de 135 a 200 °C, y a presiones en el intervalo de 300 a 1000 psig, por ejemplo, de 450 a 750 psig.

En una realización, la composición polimérica basada en etileno (p. ej., la primera composición de la reivindicación 1) puede producirse en dos reactores de bucle en configuración en serie, la primera temperatura del reactor está en el intervalo de 115 a 200 °C, por ejemplo, de 135 a 165 °C, y la segunda temperatura del reactor está en el intervalo de 150 a 210 °C, por ejemplo, de 185 a 200 °C. En otra realización, la composición polimérica basada en etileno puede producirse en un solo reactor, la temperatura del reactor está en el intervalo de 115 a 200 °C, por ejemplo, de 130 a 190 °C. El tiempo de permanencia en el proceso de polimerización en solución está típicamente en el intervalo de 2 a 40 minutos, por ejemplo, de 5 a 20 minutos. El etileno, el disolvente, uno o más sistemas catalíticos, opcionalmente uno o más cocatalizadores y, opcionalmente, uno o más comonómeros se alimentan continuamente a uno o más reactores. Los disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical. La mezcla resultante de la composición polimérica basada en etileno y disolvente se retira entonces del reactor o reactores, y se aísla la composición polimérica basada en etileno. Típicamente, el disolvente se recupera a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un recipiente de separación y, a continuación, el disolvente se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

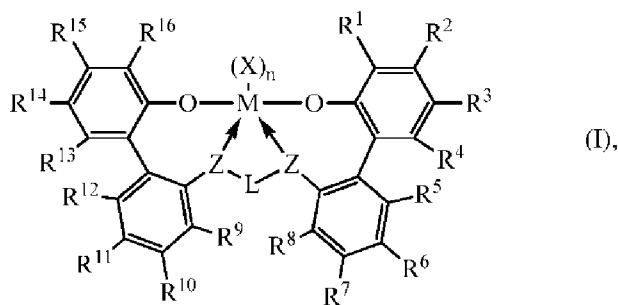
En una realización, la composición polimérica basada en etileno puede producirse, mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor dual, por ejemplo un sistema de reactor de doble bucle, en donde el etileno y, opcionalmente, una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un reactor, para producir un primer polímero basado en etileno, y el etileno y, opcionalmente, una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos, en un segundo reactor, para producir un segundo polímero basado en etileno. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

En otra realización, la composición polimérica basada en etileno puede producirse mediante un proceso de polimerización en solución, en un sistema de reactor único, por ejemplo, un sistema de reactor de bucle único, en donde el etileno y, opcionalmente, una o más α -olefinas se polimerizan en presencia de uno o más sistemas catalíticos. Adicionalmente, pueden estar presentes uno o más cocatalizadores.

Como se ha indicado anteriormente, la invención proporciona un proceso para formar una composición que comprende al menos dos polímeros basados en etileno, comprendiendo dicho proceso al menos lo siguiente:

polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero, en solución, en la presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de la Estructura I, para formar un primer polímero basado en etileno; y

polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero basado en polímero; y en donde la Estructura I es la siguiente:



en donde:

5 M es titanio, zirconio o hafnio, estando cada uno de ellos independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; y

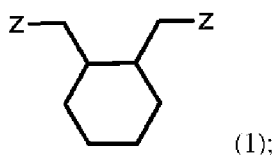
n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

10 cada X, independientemente, es un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico o dianiónico; y

X y n se seleccionan de tal manera que el complejo metal-ligando de la fórmula (I) sea, globalmente, neutro; y

15 cada Z, independientemente, es O, S, N-hidrocarbilo(C₁-C₄₀) o P-hidrocarbilo(C₁-C₄₀); y

en donde el fragmento Z-L-Z se compone de la fórmula (1):



20 R¹ a R¹⁶ se seleccionan cada uno, independientemente, del grupo que consiste en los siguientes: hidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) sustituido o no sustituido, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (RC)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno; y en donde cada R^C es independientemente un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); R^P es un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y R^N es un hidrocarbilo (C₁-C₃₀); y

en donde, opcionalmente, dos o más grupos R (de R¹ a R¹⁶) pueden combinarse juntos en una o más estructuras de anillo, teniendo independientemente cada una de dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

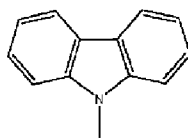
En una realización, dicho proceso comprende polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos una α-olefina, en solución, en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metal-ligando de la Estructura I, para formar un primer polímero basado en etileno; y polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos una α-olefina, en presencia de un sistema catalítico que comprende un catalizador de Ziegler/Natta, para formar un segundo polímero basado en etileno. En una realización adicional, cada α-olefina es independientemente una α-olefina C₁-C₈.

En una realización, opcionalmente, dos o más grupos R de R⁹ a R¹³, o R⁴ a R⁸ pueden combinarse en una o más estructuras de anillo, teniendo independientemente cada una de dichas estructuras de anillo de 3 a 50 átomos en el anillo, excluyendo cualquier átomo de hidrógeno.

En una realización, M es hafnio.

En una realización, R³ y R¹⁴ son cada uno independientemente un alquilo y, adicionalmente, un alquilo C₁-C₃ y, adicionalmente, metilo.

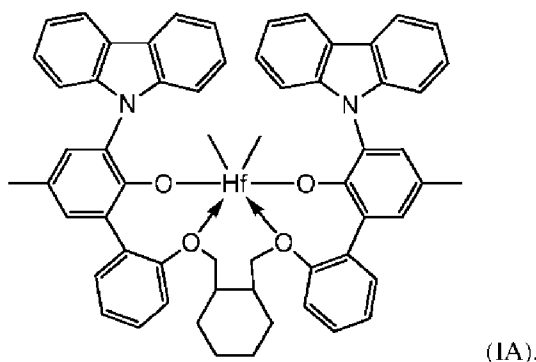
En una realización, R¹ y R¹⁶ son cada uno los siguientes:



En una realización, cada uno de los grupos arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, $\text{Si}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $\text{Ge}(\text{R}^{\text{C}})_3$, $\text{P}(\text{R}^{\text{P}})_2$, $\text{N}(\text{R}^{\text{N}})_2$, OR^{C} , SR^{C} , $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{S}(\text{O})_2-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{OC}(\text{O})-$, $\text{R}^{\text{C}}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, $(\text{R}^{\text{C}})_2\text{NC}(\text{O})-$, hidrocarbilenos y heterohidrocarbilenos, independientemente, no se sustituye o se sustituye con uno o más sustituyentes R^{S} ; y cada R^{S} independientemente es un átomo de halógeno, una sustitución de polifluoro, una sustitución de perfluoro, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido, $\text{F}_3\text{C}-$, $\text{FCH}_2\text{O}-$, $\text{F}_2\text{HCO}-$, $\text{F}_3\text{CO}-$, $\text{R}_3\text{Si}-$, $\text{R}_3\text{Ge}-$, $\text{RO}-$, $\text{RS}-$, $\text{RS}(\text{O})-$, $\text{RS}(\text{O})_2-$, $\text{R}_2\text{P}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-$, $\text{NC}-$, $\text{RC}(\text{O})\text{O}-$, $\text{ROC}(\text{O})-$, $\text{RC}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$, o $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})-$, o dos de los R^{S} se toman juntos para formar un alquilenos ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido, en donde cada R independientemente es un alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) no sustituido;

En una realización, dos o más de R1 a R16 no se combinan para formar una o más estructuras de anillo.

En una realización, el sistema catalítico adecuado para producir el primer interpolimero de etileno/ α -olefina es un sistema catalítico que comprende bis(2-oxoil-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente estructura: IA:



(IA).

Los catalizadores de Ziegler/Natta adecuados para el uso en la invención son catalizadores típicos de tipo Ziegler soportados, que son particularmente útiles a altas temperaturas de polimerización en procesos de solución. Los ejemplos de tales composiciones son aquellas derivadas de compuestos de organomagnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno, y un compuesto de metal de transición. Se describen ejemplos de dichos catalizadores en las patentes estadounidenses n.ºs. 4.612.300; 4.314.912; y 4.547.475; cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria como referencia.

Los compuestos de organomagnesio particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocarbilmagnesio soluble en hidrocarburos, tal como dialquilos de magnesio y diarilos de magnesio. Los dialquilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen particularmente n-butil-secbutilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, isopropil-n-butilmagnesio, etil-n-hexilmagnesio, etil-n-butilmagnesio, di-n-octilmagnesio y otros, en donde el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los diarilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio. Los compuestos de organomagnesio adecuados incluyen alcóxidos y arilóxidos de alquil y arilmagnesio y haluros de aril y alquilmagnesio, siendo más deseables los compuestos de organomagnesio libres de halógeno.

Las fuentes de haluro incluyen haluros no metálicos activos, haluros metálicos y cloruro de hidrógeno. Los haluros no metálicos adecuados se representan con la fórmula $\text{R}'\text{X}$, en donde R' es hidrógeno o un radical orgánico monovalente activo, y X es un halógeno. Los haluros no metálicos particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, haluros de hidrógeno y haluros orgánicos activos, tales como haluros de t-alquilo, haluros de alilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo activos. Por haluro orgánico activo se entiende un haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al menos tan activo, es decir, que se pierde tan fácilmente en otro compuesto, como el halógeno de cloruro de sec-butilo, preferiblemente tan activo como el cloruro de t-butilo. Además de los monohaluros orgánicos, se entiende que los dihaluros orgánicos, trihaluros y otros polihaluros que son activos, como se define anteriormente, también se emplean adecuadamente. Los ejemplos de haluros no metálicos activos preferidos incluyen cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de alilo, cloruro de bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de metilvinilcarbinilo, bromuro de α -feniletilo, cloruro de difenilmetilo y similares. Los más preferidos son cloruro de hidrógeno, cloruro de t-butilo, cloruro de alilo y cloruro de bencilo.

Los haluros metálicos adecuados incluyen los representados por la fórmula MRy-a Xa , en donde: M es un metal del Grupo IIB, IIIA o IVA de la tabla periódica de los elementos de Mendeléiev; R es un radical orgánico monovalente; X es un halógeno; y tiene un valor correspondiente a la valencia de M; y "a" tiene un valor de 1 a y. Los haluros metálicos

preferidos son haluros de aluminio de la fórmula $\text{AlR}_{3-a}\text{X}_a$, en donde cada R es independientemente hidrocarbilo, tal como alquilo; X es un halógeno; y a es un número de 1 a 3. Los más preferidos son haluros de alquilaluminio, tales como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y bromuro de dietilaluminio, siendo especialmente preferido dicloruro de etilaluminio. Alternativamente, puede emplearse adecuadamente un haluro metálico, tal como tricloruro de aluminio, o una combinación de tricloruro de aluminio con un haluro de alquilaluminio, o un compuesto de trialquilaluminio.

Se puede emplear útilmente cualquiera de los compuestos de metal de transición de Ziegler-Natta convencionales, como componente de metal de transición para preparar el componente de catalizador soportado. Típicamente, el componente de metal de transición es un compuesto de un metal del Grupo IVB, VB o VIB. El componente de metal de transición se representa generalmente mediante las fórmulas: $\text{TrX}'_{4-q}(\text{OR})_q$, $\text{TrX}'_{4-q}(\text{R}_2)_q$, VOX'_3 y $\text{VO}(\text{OR})_3$.

Tr es un metal del Grupo IVB, VB o VIB, preferiblemente un metal del Grupo IVB o VB, preferiblemente titanio, vanadio o zirconio; q es 0 o un número igual o inferior a 4; X' es un halógeno, y R1 es un grupo alquilo, grupo arilo o grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y R2 es un grupo alquilo, grupo arilo, grupo aralquilo, aralquilos sustituidos y similares.

Los arilo, aralquilos y aralquilos sustituidos contienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono. Cuando el compuesto de metal de transición contiene un grupo hidrocarbilo, R2, que es un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, el grupo hidrocarbilo preferiblemente no contendrá un átomo de H en la posición beta con respecto al enlace metal-carbono. Los ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de grupos aralquilo son metilo, neopentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilhexilo; grupos arilo tales como bencilo; grupos cicloalquilo tales como 1-norbornilo. Si se desea, pueden emplearse mezclas de estos compuestos de metal de transición.

Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición incluyen TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, y $\text{Ti}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, y $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de vanadio incluyen VCl_4 , VOCl_3 , $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, y $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de zirconio incluyen ZrCl_4 , $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{ZrCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrCl}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)$, $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, y $\text{ZrCl}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

Se puede usar un soporte de óxido inorgánico en la preparación del catalizador, y el soporte puede ser cualquier óxido en partículas, u óxido mixto que se haya deshidratado térmica o químicamente, de tal manera que esté sustancialmente libre de humedad adsorbida. Ver las patentes estadounidenses n.º 4.612.300; 4.314.912; y 4.547.475; cuyas enseñanzas se incorporan en la presente memoria como referencia.

En una realización, la composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9.

En una realización, la composición comprende una relación de índice de fusión (I_{10}/I_2) que cumple con la siguiente ecuación: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$.

La composición puede comprender una realización o una combinación de dos o más realizaciones, como se enumera anteriormente para la "primera composición".

Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Componente de cocatalizador

Los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden volverse catalíticamente activos poniéndolos en contacto con, o combinándolos con, el cocatalizador de activación, o usando una técnica de activación, tal como las que se conocen en la técnica, para el uso con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Los cocatalizadores de activación adecuados para el uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término "alquilaluminio" significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Los aluminoxanos y sus preparaciones se dan a conocer, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 6.103.657. Los ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los cocatalizadores de activación de ácido de Lewis de ejemplo son compuestos de metal del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, los ejemplos de compuestos de metal del Grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido por tri(hidrocarbilo) o boro sustituido por tri(hidrocarbilo). En algunas otras realizaciones, los compuestos metálicos del grupo 13 a modo de ejemplo son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo) o tri(hidrocarbilo)-boro, son compuestos de tri(alquilo) (C1-

C10))-aluminio o tri(arilo (C6-C18))-boro, y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos de metal del Grupo 13 de ejemplo son tris (fenil sustituido por flúor)boranos, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tris (hidrocarbilo (C₁-C₂₀)) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))amonio tetra(hidrocarbilo (C₁-C₂₀))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamonio tetraquis(pentafluorofenil)borano). Como se utiliza en la presente memoria, el término "amonio" significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo (C₁-C₂₀))₂N(H)₂⁺, hidrocarbilo (C₁-C₂₀)-N(H)₃⁺ o N(H)₄⁺, en donde cada hidrocarbilo (C₁-C₂₀) puede ser igual o diferente.

Las combinaciones de ejemplo de cocatalizadores de activación de ácido de Lewis neutro incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquil (C₁-C₄))aluminio y un compuesto de tri(aril (C₆-C₁₈))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones de ejemplo son combinaciones de dichas mezclas de ácido de Lewis neutro con un aluminóxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un aluminóxano polimérico u oligomérico. Las relaciones de números de moles de las realizaciones de ejemplo de (complejo de metal-ligando):(tris(pentafluorofenil)borano):(aluminóxano) [por ejemplo, (complejo de metal-ligando del Grupo 4):(tris(pentafluorofenil)borano):(aluminóxano)] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones de ejemplo son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Se han indicado previamente muchos cocatalizadores de activación y técnicas de activación con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes patentes estadounidenses n.º: US-5.064.802; US-5.153.157; US-5.296.433; US-5.321.106; US-5.350.723; US-5.425.872; US-5.625.087; US-5.721.185; US-5.783.512; US-5.883.204; US-5.919.983; US-6.696.379; y US-7.163.907. Se describen ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados en el documento US-5.296.433. Los ejemplos de sales de ácido de Bronsted adecuadas para catalizadores de polimerización por adición se describen en los documentos US-5.064.802; US-5.919.983; US 5.783.512. Los ejemplos de sales adecuadas de un agente de oxidación catiónico y un anión compatible no coordinante como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US-5.321.106. Los ejemplos de sales de carbenio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US-5.350.723. Los ejemplos de sales de sililio adecuadas como cocatalizadores de activación para catalizadores de polimerización por adición se describen en el documento US-5.625.087. Los ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en el documento US-5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una porción del documento US-6.515.155 B1, que comienza en la columna 50, línea 39, y continúa hasta la columna 56, línea 55, y de la cual solo una parte se incorpora en la presente memoria como referencia.

En algunas realizaciones, los sistemas catalíticos descritos anteriormente pueden activarse para formar una composición catalítica activa mediante la combinación con uno o más cocatalizadores, tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: aluminóxano de metilo modificado (MMAO), amina de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de bis(alquil) de sebo hidrogenado)metilo, aluminio de trietilo (TEA), y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. En una realización, puede usarse una combinación de una mezcla de un tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo(C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de aluminóxano oligomérico o polimérico.

Aditivos, polímeros adicionales y aplicaciones

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, rellenos (por ejemplo, TiO₂ o CaCO₃), opacificantes, nucleadores, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, estabilizadores frente a UV, antibloqueantes, agentes de deslizamiento, agentes de adherencia, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olores, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos. Las composiciones de la invención pueden comprender de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso de la composición que incluye dichos aditivos. En algunas realizaciones, tales como aplicaciones donde la resistencia al fuego es importante, el peso combinado de dichos aditivos puede ser de hasta 40 por ciento en peso.

Una composición de la invención puede comprender además uno o más de otros polímeros. Por ejemplo, uno o más de otros polímeros basados en etileno (dichos polímeros difieren en una o más propiedades del polímero basado en etileno de la primera composición y del segundo polímero basado en etileno; es decir, densidad, índice de fusión, comonomero, Mn, Mw y/o MWD), o uno o más polímeros basados en propileno, o combinaciones de los mismos. Dichas composiciones pueden mezclarse a través de cualquier método, conocido por un experto en la técnica, que incluye, pero no se limita a, mezcla en seco y mezcla por fusión a través de cualquier equipo adecuado, por ejemplo, una extrusora.

La invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. Los artículos incluyen, aunque no de forma limitativa, películas, láminas, recubrimientos y estructuras multicapa. Las estructuras multicapa comprenden, típicamente, una o más capas de película o láminas que comprenden una composición de la invención. La estructura multicapa puede comprender además una o más capas que comprenden una o más poliamidas, uno o más poliésteres, uno o más polímeros basados en olefina y combinaciones de los mismos.

En una realización, las composiciones de la invención según la presente invención se caracterizan por una o más de las siguientes propiedades: (a) tienen un valor de impacto con dardo A de al menos 400 g, medido según la norma ASTM D1709 (Método A), cuando dicha composición se transforma en una película soplada monocapa que tiene un grosor de 1 mil; y/o (b) tienen una resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina normalizada de al menos 250 g/mil, medida según la norma ASTM D1922, cuando dicha composición de poliolefina se transforma en una película soplada monocapa que tiene un espesor de 1 mil.

En una realización, una composición de la invención comprende además de 5 a 20 por ciento en peso de polietileno de baja densidad (LDPE). En una realización adicional, la composición tiene un valor de impacto con dardo A superior a 275 g, preferiblemente superior a 300 g, medido según la norma ASTM D1709, cuando dicha composición se transforma en una película soplada monocapa que tiene un espesor de 1 mil.

En algunas realizaciones, la presente invención se refiere a una película soplada formada a partir de cualquiera de las composiciones de la invención como se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, la película soplada es una película monocapa. La película soplada, en algunas realizaciones, es una película multicapa. Se pueden formar películas sopladas a partir de las composiciones de la invención usando métodos y equipos bien conocidos por los expertos en la técnica.

La cantidad de la composición de la invención que se usará en las película sopladas de la presente invención puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, de si la película es monocapa o multicapa, las otras capas de la película si es una película multicapa, las propiedades deseadas de la película, el uso final de la película, el equipo disponible para fabricar la película y otros. Una película soplada de la presente invención, en algunas realizaciones, comprende al menos el 20 por ciento en peso de la composición de la invención, preferiblemente al menos el 30 por ciento en peso de la composición de la invención, y más preferiblemente al menos el 40 por ciento en peso de la composición de la invención. En algunas realizaciones, una película soplada de la presente invención comprende hasta aproximadamente el 95 por ciento en peso de la composición de la invención, o, en algunas realizaciones, una película soplada de la presente invención se forma completamente a partir de la composición de la invención.

Las películas sopladas de la presente invención pueden tener una variedad de espesores. El espesor de la película soplada puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, si la película es una película monocapa o multicapa, las otras capas de la película si es una película multicapa, las propiedades deseadas de la película, el uso final de la película, el equipo disponible para fabricar la película y otros. En algunas realizaciones, una película soplada de la presente invención tiene un espesor de hasta 30 mil. Por ejemplo, la película soplada puede tener un espesor desde un límite inferior de 0,25 mil, 0,5 mil, 0,7 mil, 1,0 mil, 1,75 mil o 2,0 mil hasta un límite superior de 4,0 mil, 6,0 mil, 10 mil, 15 mil, 25 mil o 30 mil.

En realizaciones en donde la película comprende una película multicapa, el número de capas en la película puede depender de varios factores que incluyen, por ejemplo, las propiedades deseadas de la película, el espesor deseado de la película, el contenido de las otras capas de la película, si alguna de las capas de la película se espumará, el uso final de la película, el equipo disponible para fabricar la película y otros. Una película soplada multicapa puede comprender hasta 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 u 11 capas en diversas realizaciones.

Las composiciones de la invención, en algunas realizaciones, pueden usarse en más de una capa de la película. Otras capas dentro de una película multicapa de la presente invención pueden comprender, en diversas realizaciones, un polímero seleccionado de los siguientes: la composición de la invención, un LLDPE, un VLDPE (un polietileno de muy baja densidad), un MDPE, un LDPE, un HDPE, un HMWHDPE (un HDPE de alto peso molecular), un polímero basado en propileno, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero en bloque de olefina, un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un isobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, una película multicapa de la presente invención puede comprender una o más capas de adhesivo de coextrusión conocidas por los expertos en la técnica.

En algunas realizaciones, la película soplada que comprende una capa formada a partir de la composición de la invención puede laminarse junto con otra película o una estructura tejida.

Las películas sopladas de la presente invención, en algunas realizaciones, pueden recibir un tratamiento corona y/o imprimirse (p. ej., imprimirse inversamente o en la superficie) usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Las películas sopladas de la presente invención pueden someterse a una etapa de orientación posterior al enfriamiento, en donde la película se estira a una temperatura por debajo del punto de fusión de cualquier polietileno usado en la película. El grado de estiramiento podría ser de 1,1 : 1 a 5 : 1 en la dirección de la máquina o en la dirección transversal o en ambas direcciones. El grado de estiramiento es la relación entre el espesor de película original y el espesor de película de la porción estirada de la película. Por lo tanto, después de una relación de estiramiento 3:1 en una dirección (por ejemplo, la dirección de la máquina), la porción de la película que originalmente era de 100 micrómetros pasará a ser de 33 micrómetros. En algunas realizaciones, el estiramiento posterior al enfriamiento es inferior a 4,5:1, 4:1 o 3,5: 1 en la dirección de la máquina, la dirección transversal o ambas direcciones. En algunas realizaciones preferidas, el estiramiento se realiza en una sola dirección (es decir, orientación monoaxial). En tales casos, puede preferirse que la orientación solo sea en la dirección de la máquina. En algunas realizaciones donde se orientarán las películas sopladas, la orientación se puede realizar en línea (es decir, justo después de la extrusión), o fuera de línea como parte de un proceso separado o en un ubicación diferente.

Por ejemplo, el estiramiento se puede llevar a cabo en la dirección de la máquina usando un conjunto de rodillos y en la dirección transversal usando un bastidor de tensado, o usando otros métodos que estiran uniformemente las películas. Alternativamente, las películas pueden estirarse mediante técnicas que estiren la película de una manera no uniforme de tal manera que regiones localizadas de la película permanezcan sin estirar. Dichas técnicas incluyen el estiramiento local, rodillos interdigitalizados o técnicas de estampado. Debe entenderse que, con dicho estiramiento localizado, el grado de estiramiento mencionado anteriormente para algunas realizaciones (es decir, de 1,1 a 3,5 a 1) se refiere al estiramiento en el área que se sometió al estiramiento y no a la película total.

En algunas realizaciones, una película soplada de la presente invención puede comprender películas multicapa coextrudidas que comprenden un componente de núcleo que es una estructura de nanocapa. En tales realizaciones, el componente de núcleo puede ser una capa que comprende cualquiera de las composiciones de la invención descritas en la presente memoria. En algunas realizaciones, el componente de núcleo comprende 15 a 4000 capas (subcapas). Cada capa (subcapa) puede tener un espesor de 10 nanómetros a 10 micrómetros en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, las capas (subcapas) en el componente de núcleo comprenden dos o más tipos de películas.

Las películas sopladas de la presente invención pueden incorporarse en una variedad de artículos que incluyen, por ejemplo, envases para alimentos, materiales para empaque industrial y de consumo, películas espumadas y otros. Las películas sopladas de la presente invención podrían ser particularmente útiles en aplicaciones que requieren una película con altas propiedades de resistencia al dardo, la punción y/o al desgarro.

En algunas realizaciones, las películas sopladas de la presente invención se pueden usar para formar laminados mediante la laminación de película sobre un sustrato (p. ej., cartón, películas metálicas y otros sustratos sobre los que se pueden laminar películas sopladas).

Los envases para alimentos pueden comprender una película soplada según la presente invención. Una variedad de productos alimenticios conocidos por los expertos en la técnica se puede suministrar en dichos envases para alimentos que incluyen, por ejemplo, alimentos sólidos, líquidos, bebidas, ingredientes para cocinar (p. ej., azúcar, harina, etc.), etc. Los materiales de envasado de alimentos ilustrativos incluyen películas para envasar productos horneados, queso y otros.

Los materiales para empaque industrial y de consumo pueden comprender una película soplada según la presente invención. Los materiales para empaque industrial y de consumo ilustrativos incluyen películas para la construcción (que incluyen, p. ej., contrapiso de hormigón), películas protectoras, películas para aplicaciones de gestión de desechos, películas agrícolas, sacos de transporte de servicio pesado, envolturas de ensilaje, bolsas de ensilaje, películas estirables sopladas para envoltura, películas retráctiles para colación, películas para enfundado estirable, películas para enfundado retráctil, revestimientos industriales y de consumo y otros. En realizaciones relacionadas con envolturas de ensilaje o estirables, en algunas realizaciones las envolturas de ensilaje o estirables pueden comprender además polioisobutileno.

Definiciones

Salvo que se indique lo contrario, sea implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de la presente descripción.

El término “composición”, como se utiliza en la presente memoria, incluye material(es) que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

La expresión “que comprende”, y derivados de la misma, no pretende excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se describa o no en la presente memoria. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso de la expresión “que comprende” pueden incluir

cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste/n esencialmente en” excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste/n en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.

El término “polímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas en y/o dentro del polímero.

El término “interpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye de este modo copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término “polímero basado en olefina”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (basada en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

El término “polímero basado en etileno”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje mayoritario de monómero de etileno polimerizado (basado en el peso total del polímero), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

El término “interpolímero de etileno/ α -olefina”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y al menos una α -olefina.

El término “copolímero de etileno/ α -olefina”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los únicos dos tipos de monómero.

El término “polímero a base de propileno”, como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso total del polímero) y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

Métodos de ensayo

Índice de fusión

Los índices de fusión I_2 (o $I2$) e I_{10} (o $I10$) se midieron según la norma ASTM D-1238 (método B) a 190 °C y con cargas de 2,16 kg y 10 kg, respectivamente. Sus valores se indican en g/10 min.

Densidad

Las muestras para medición de densidad se prepararon según la norma ASTM D4703. Las mediciones se realizaron, según la norma ASTM D792, método B, en el plazo de una hora del prensado de la muestra.

Reología de cizallamiento dinámico

Cada muestra se moldeó por compresión en una placa circular de “3 mm de espesor x 25 mm de diámetro”, a 177 °C, durante 5 minutos, bajo una presión de 10 MPa, en aire. La muestra se sacó de la prensa y se colocó sobre la parte superior de una encimera para enfriar.

Se realizaron mediciones de barrido de temperatura y frecuencia constante en un reómetro de deformación controlada ARES (TA Instruments), equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro se equilibró térmicamente, durante al menos 30 minutos, antes de poner a cero el espacio. El disco de muestra se colocó sobre la placa y se dejó fundir durante cinco minutos a 190 °C. A continuación, las placas se cerraron a 2 mm, se recortó la muestra y, a continuación, se inició la prueba. El método tenía un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190 °C, con un intervalo de frecuencia de 0,1 a 100 rad/s, con cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de la deformación fue constante al 10 %. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de las cuales se obtuvieron el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), la viscosidad dinámica (η^* o Eta^*) y la $\tan \delta$ (o $\tan \delta$).

Cromatografía de permeación en gel convencional (CPC conv.)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de la empresa PolymerChar (Valencia, España) estaba equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors (Amherst, MA), modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. La recopilación de datos se realizó utilizando el *software* de la empresa PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas usadas, fueron tres, columnas “Mixed-B” de 10 micrómetros de la empresa Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de “0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente”. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno “200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)”. Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue “200 microlitros” y el caudal fue “1 mililitros/minuto”. El conjunto de columnas de GPC se calibró ejecutando los estándares de poliestireno de 21 “distribución estrecha de peso molecular”. El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los estándares estaban contenidos en seis mezclas “cóctel”. Cada mezcla estándar tenía al menos una década de la separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquirieron de la empresa Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se prepararon a “0,025 g en 50 ml de disolvente” para pesos moleculares iguales a, o superiores a, 1.000.000 g/mol, y a “0,050 g en 50 ml de disolvente” para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol.

Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de estándares se realizaron primero, y en orden de disminución del “componente de peso molecular más alto”, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en Williams y

Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ecuación 1}),$$

donde M es el peso molecular, A es igual a 0,4316 y B es igual a 1,0.

El peso molecular promedio en número (Mn(conv gpc)), peso molecular promedio en peso (Mw(conv gpc)) y peso molecular promedio z (Mz(conv gpc)) se calcularon de acuerdo con las ecuaciones 2-4 a continuación.

$$Mn(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}})}{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} \left((IR_{\text{canal de medición}}) / MPE_i \right)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$Mw(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (MPE_i \cdot IR_{\text{canal de medición}})}{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición}})} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$Mz(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (MPE_i^2 \cdot IR_{\text{canal de medición}})}{\sum_{i=RV_{\text{inicio de integración}}}^{i=RV_{\text{fin de integración}}} (MPE_i \cdot IR_{\text{canal de medición}})} \quad (\text{Ecuación 4})$$

En las ecuaciones 2-4, la RV es el volumen de retención de columna (espaciado linealmente), recogido en “1 punto por segundo”, el IR es la señal del detector de IR sustraído de referencia, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y MPE es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la ecuación 1. El cálculo de los datos se realizó utilizando el *software* “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

Método de medición de la viscosidad de cizallamiento cero de fluencia

Las viscosidades de cizallamiento cero se obtuvieron mediante pruebas de fluencia que se realizaron en un reómetro AR-G2 de tensión controlada (TA Instruments; New Castle, Del), utilizando placas paralelas de “25 mm de diámetro”

a 190 °C. El horno del reómetro se ajustó a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes de poner a cero los mecanismos. A la temperatura de prueba, se insertó un disco de muestra moldeado por compresión entre las placas y se dejó que alcanzara el equilibrio durante cinco minutos. A continuación, la placa superior se bajó hasta 50 µm (ajuste del instrumento) por encima del espacio de prueba deseado (1,5 mm). Se recortó cualquier material superfluo y la placa superior se bajó hasta el espacio deseado. Las mediciones se realizaron bajo purga de nitrógeno a un caudal de 5 l/min. El tiempo de fluencia predeterminado se estableció en dos horas. Cada muestra se moldeó por compresión en una placa circular de “2 mm de espesor x 25 mm de diámetro”, a 177 °C, durante 5 minutos, bajo una presión de 10 MPa, en aire. La muestra se sacó de la prensa y se colocó sobre la parte superior de una encimera para enfriar.

Se aplicó una tensión de cizallamiento baja constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la tasa de cizallamiento en estado estacionario fuera lo suficientemente baja como para estar en la región newtoniana. Las tasas de cizallamiento en estado estacionario resultantes para las muestras de este estudio estuvieron en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-4} s⁻¹. Estado estacionario se determinó tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de log (J(t)) frente a log(t), donde J(t) era la conformidad de fluencia y t era tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal era mayor de 0,97, se consideró que se alcanzaba el estado estacionario, después se detuvo la prueba de fluencia. En todos los casos en este estudio, la pendiente cumple el criterio en una hora. La tasa de cizallamiento en estado estacionario se determinó a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los puntos de datos en el último 10 % de la ventana de tiempo de la gráfica de ε frente a t, donde ε era la deformación. La viscosidad de cizallamiento cero se determinó a partir de la relación de la tensión aplicada a la tasa de cizallamiento en estado estacionario.

Para determinar si la muestra se degradó durante la prueba de fluencia, se llevó a cabo un ensayo de cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud antes y después de la prueba de fluencia en el mismo espécimen de 0,1 a 100 rad/s. Se compararon los valores de viscosidad complejos de las dos pruebas. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s era superior al 5 %, se consideraba que la muestra se había degradado durante la prueba de fluencia y se descartó el resultado.

Razón de viscosidad de cizallamiento cero (ZSVR) se define como la razón de la viscosidad de cizallamiento cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV de un material de polietileno lineal (ver el procedimiento ANTEC a continuación) al peso molecular promedio en peso equivalente (Mw(GPC conv.)), según la siguiente Ecuación 5:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2,29^{-15} M_{w(GPC\ conv.)}^{3,65}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

El valor ZSV se obtuvo a partir de la prueba de fluencia a 190 °C mediante el método descrito anteriormente. El valor de Mw (gpc conv) se determinó mediante el método GPC convencional (ecuación 3), como se discutió anteriormente. La correlación entre ZSV de polietileno lineal y su Mw (GPC conv.) se estableció basándose en una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Se puede encontrar una descripción para la relación ZSV-Mw en el procedimiento de ANTEC: Karjala y col., Detection of Low Levels of Long-chain Branching in Polyolefins, Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66.^a 887-891.

Método de RMN de ¹H

Se añadió una solución madre (3,26 g) a “0,133 g de la muestra de polímero” en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre era una mezcla de tetracloroetano-d₂ (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr³⁺ 0,001 M. La solución en el tubo se purgó con N₂, durante 5 minutos, para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se dejó a temperatura ambiente, durante la noche, para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disolvió a una temperatura de 110 °C mediante mezclado periódico con Vortex. Las muestras estaban libres de aditivos que pudieran contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como la erucamida. Cada análisis por RMN de ¹H se realizó con una criosonda de 10 mm, a 120 °C, en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz.

Se realizaron dos experimentos para medir la insaturación: el experimento de control y el de presaturación doble. Para el experimento de control, los datos se procesaron con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz y la línea de base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del ¹H residual de TCE se estableció en 100, y la integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm se usó como la señal del polímero completo en el experimento de control. El “número de grupo CH₂, NCH₂”, en el polímero se calculó de la siguiente manera en la Ecuación 1A:

$$NCH_2 = I_{total}/2 \quad (\text{Ecuación 1A}).$$

Para el experimento de presaturación doble, los datos se procesaron con una función de ventana exponencial con LB=1 Hz y la línea de base se corrigió de aproximadamente 6,6 a 4,5 ppm. La señal de ¹H residual de TCE se estableció en 100, y las integrales correspondientes para las insaturaciones (I_{vinileno},

$I_{\text{trisustituido}}$, I_{vinilo} y $I_{\text{vinilideno}}$) se integraron. Es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar la insaturación del polietileno, por ejemplo, ver Busico, V., y col., *Macromolecules*, 2005, 38, 6988. El número de unidades de insaturación para vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno se calculó de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}}/2 \quad (\text{Ecuación 2A}),$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}} \quad (\text{Ecuación 3A}),$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}}/2 \quad (\text{Ecuación 4A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}}/2 \quad (\text{Ecuación 5A})$$

Las unidades de insaturación por 1000 carbonos, todos los carbonos de polímero que incluían carbonos de cadena principal y carbonos de ramificación, se calcularon de la siguiente manera:

$$N_{\text{vinileno}}/1000\text{C} = (N_{\text{vinileno}}/\text{NCH}_2) \cdot 1000 \quad (\text{Ecuación 6A}),$$

$$N_{\text{trisustituido}}/1000\text{C} = (N_{\text{trisustituido}}/\text{NCH}_2) \cdot 1000 \quad (\text{Ecuación 7A}),$$

$$N_{\text{vinilo}}/1.000\text{C} = (N_{\text{vinilo}}/\text{NCH}_2) \cdot 1.000 \quad (\text{Ecuación 8A}),$$

$$N_{\text{vinilideno}}/1000\text{C} = (N_{\text{vinilideno}}/\text{NCH}_2) \cdot 1000 \quad (\text{Ecuación 9A}),$$

La referencia de desplazamiento químico se estableció en 6,0 ppm para la señal de ^1H del protón residual de TCE- d_2 . El control se realizó con pulso ZG, NS=4, DS=12, SWH=10.000 Hz, AQ=1,64 s, D1=14 s. El experimento de presaturación doble se realizó con una secuencia de pulso modificada, con O1P = 1,354 ppm, O2P = 0,960 ppm, PL9 = 57db, PL21 = 70 db, NS = 100, DS = 4, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64 s, D1 = 1 s (donde D1 es el tiempo de presaturación), D13 = 13 s. Solo los niveles de vinilo se informaron en la Tabla 2 a continuación.

Método de RMN de ^{13}C

Se preparan las muestras añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno, que contenía $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0,025 M, a una "muestra de polímero de 0,25 g" en un tubo de RMN de 10 mm. El oxígeno se elimina de la muestra purgando el espacio superior del tubo con nitrógeno. A continuación, las muestras se disuelven y homogeneizan calentando el tubo y sus contenidos a 150 °C, utilizando un bloque de calentamiento y una pistola térmica. Cada muestra disuelta se inspecciona visualmente para garantizar la homogeneidad.

Se recogen todos los datos usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Se adquieren los datos utilizando un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de inclinación de 90 grados y desacoplamiento restringido inverso, con una temperatura de muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Se deja que las muestras se equilibren térmicamente durante 7 minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de la ^{13}C RMN se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm.

Contenido de comonomero de RMN ^{13}C Es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN para determinar la composición polimérica. Norma ASTM D 5017-96; J. C. Randall y col., en "NMR and Macromolecules" Serie de simposios de la ACS, n.º 247; J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, Ch. 9; y J. C. Randall en "Polymer Sequence Determination", Academic Press, Nueva York (1977) proporcionan métodos generales de análisis de polímeros mediante espectroscopía de RMN.

Índice de distribución de comonomero ponderado molecular (MWCDI)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura, GPC-IR, de la empresa PolymerChar (Valencia, España) se equipó con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors' (Amherst, MA), modelo 2040, y un detector de infrarrojos IR5 (GPC-IR) y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. El "ángulo de 15 grados" del detector de dispersión de luz se usó para fines de cálculo. La recopilación de datos se realizó utilizando el *software* de la empresa PolymerChar Instrument Control y la interfaz de recopilación de datos. El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas usadas, fueron cuatro columnas de dispersión de luz "Mixed-A" de 20 micrómetros de la empresa Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). El disolvente fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras

de polímero basado en etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue “200 microlitros” y el caudal fue “1 mililitros/minuto”.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 21 patrones de poliestireno de “distribución estrecha de peso molecular”, con pesos moleculares que variaban de 580 a 8.400.000 g/mol. Estos patrones se dispusieron en seis mezclas “cóctel”, con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se prepararon a “0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente” para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol, y “0,050 gramos en 50 mililitros de disolvente” para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 grados Celsius con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de estándares se realizaron primero, y en orden de disminución del “componente de peso molecular más alto”, para minimizar la degradación. Los pesos moleculares máximos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando la Ecuación 1B (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ecuación 1B}),$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de aproximadamente 0,40 y B es igual a 1,0. El valor A se ajustó entre 0,385 y 0,425 (dependiendo de la eficiencia específica del conjunto de columnas), de modo que el peso molecular promedio en peso de polietileno lineal NBS 1475A (NIST) correspondía a 52.000 g/mol, calculado por la Ecuación 3B, a continuación:

$$M_n(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=1}^{RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=1}^{RV_{\text{fin de integración}}} \left(IR_{\text{canal de medición } i} / M_{PEi} \right)} \quad (\text{Ecuación 2B})$$

$$M_w(\text{gpc LALS}) = \frac{\sum_{i=1}^{RV_{\text{fin de integración}}} (M_{PEi} IR_{\text{canal de medición } i})}{\sum_{i=1}^{RV_{\text{fin de integración}}} (IR_{\text{canal de medición } i})} \quad (\text{Ecuación 3B})$$

En las Ecuaciones 2B y 3B, RV es un volumen de retención de la columna (separado linealmente), recogido a “1 punto por segundo”. El IR es la señal del detector IR, en voltios, tras sustraer la línea de base del canal de medición del instrumento GPC, y el M_{PE} es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la Ecuación 1B. El cálculo de los datos se realizó utilizando el *software* “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

Se realizó una calibración para las relaciones del detector IR5 usando al menos diez patrones de polímero basado en etileno (homopolímero de polietileno y copolímeros de etileno/octeno; distribución estrecha de peso molecular y distribución homogénea de comonómero) de frecuencia conocida de ramificación de cadena corta (SCB) (medida mediante el método de RMN de ^{13}C , como se analizó anteriormente), que varía desde homopolímero (0 SCB/1000 C totales) hasta aproximadamente 50 SCB/1000 C totales, donde C totales = carbonos en la cadena principal + carbonos en ramas. Cada estándar tenía un peso molecular promedio en peso de 36.000 g/mol a 126.000 g/mol, según lo determinado por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Cada estándar tenía una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,0 a 2,5, según lo determinado por el método de procesamiento GPC-LALS descrito anteriormente. Las propiedades del polímero para los estándares de SCB se muestran en la Tabla A.

Tabla A: Estándares de “SCB”

% en peso de comonómero	Razón de área de IR5	SCB/1000 C totales	Mw	Mw/Mn
23,1	0,2411	28,9	37,300	2,22
14,0	0,2152	17,5	36,000	2,19
0,0	0,1809	0,0	38,400	2,20
35,9	0,2708	44,9	42,200	2,18
5,4	0,1959	6,8	37,400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36,800	2,20

% en peso de comonomero	Razón de área de IR5	SCB/1000 C totales	Mw	Mw/Mn
39,2	0,2770	49,0	125,600	2,22
1,1	0,1810	1,4	107,000	2,09
14,3	0,2161	17,9	103,600	2,20
9,4	0,2031	11,8	103,200	2,26

Para cada uno de los patrones de “SCB” se calculó la “razón de área de IR5 (o “área de canal de metilo IR5 / área de canal de medición de IR5”) de “la respuesta de área tras sustraer la línea de base del sensor de canal de metilo de IR5” a “la respuesta de área tras sustraer la línea de base del sensor de canal de medición de IR5” (filtros estándar y rueda de filtros suministrados por PolymerChar: número de pieza IR5_FWM01 incluido como parte del instrumento de GPC-IR). Se construyó un ajuste lineal de la frecuencia de SCB versus la “razón de área de IR5” en la forma de la siguiente ecuación 4B:

$$\text{SCB/1000 total C} = A_0 + [A_1 \times (\text{IR5Área del canal de metilo/IR5Área del canal de medición})] \text{ (Ecuación 4B)},$$

donde A_0 es la intersección de SCB/1000 C totales a una “razón de área de IR5” de cero, y A_1 es la pendiente de la “SCB/1000 C totales” versus “razón de área de IR5”, y representa el aumento de la “SCB/1000 C totales” como una función de la “razón de área de IR5”

Se estableció una serie de “alturas cromatográficas con sustracción de línea de base” para el cromatograma generado por el “sensor de canal de metilo de IR5” como una función del volumen de elución de columna, para generar un cromatograma con corrección de línea de base (canal de metilo). Se estableció una serie de “alturas cromatográficas con sustracción de línea de base” para el cromatograma generado por el “canal de medición de IR5” como una función del volumen de elución de columna, para generar un cromatograma con corrección de línea de base (canal de medición).

La “razón de altura de IR5” del “cromatograma con corrección de línea de base (canal de metilo)” al “cromatograma con corrección de línea de base (canal de medición)” se calculó en cada índice de volumen de elución de columna (cada índice igualmente separado, que representaba 1 punto de datos por segundo a 1 ml/min de elución) a través de los límites de integración de muestras. La “razón de altura de IR5” se multiplicó por el coeficiente A_1 , y el coeficiente A_0 se añadió a este resultado, para producir la frecuencia de SCB predicha de la muestra. El resultado se convirtió en un porcentaje en moles de comonomero, como sigue en la Ecuación 5B:

$$\text{Porcentaje en moles de comonomero} = \{ \text{SCB}_i / [\text{SCB}_i + ((100 - \text{SCB}_i * \text{Longitud del comonomero}) / 2)] \} * 100$$

(Ecuación 5B),

donde “ SCB_i ” es la “SCB por 1000 C totales” y la “longitud del comonomero” = 8 para octeno, 6 para hexeno, y así sucesivamente.

Cada índice de volumen de elución se convirtió en un valor de peso molecular (M_{wi}) usando el método de Williams y Ward (descrito anteriormente; Ecuación 1B). El “porcentaje en moles de comonomero (eje y)” se representó como una función del $\text{Log}(M_{wi})$, y la pendiente se calculó entre M_{wi} de 15.000 y M_{wi} de 150.000 g/mol (para este cálculo se omitieron las correcciones del grupo final en los extremos de la cadena). Se usó una regresión lineal EXCEL para calcular la pendiente entre, e inclusive, M_{wi} de 15.000 a 150.000 g/mol, inclusive. Esta pendiente se define como el índice de distribución de comonomero ponderado molecular (MWCDI, por sus siglas en inglés).

Determinación representativa del MWCDI (primera composición 2 de la invención)

Se generó un gráfico de la “SCB por 1000 C totales (= SCB_i)” versus la “razón de área de IR5” observada de los patrones de SCB (ver la Figura 1), y se determinaron la intersección (A_0) y la pendiente (A_1). En este caso, $A_0 = -90,246$ SCB/1000 C totales; y $A_1 = 499,32$ SCB/1000 C totales.

La “razón de altura de IR5” se determinó para el Ejemplo 2 de la invención (ver la integración mostrada en la Figura 2). Esta razón de altura (razón de altura de IR5 del ejemplo 2 de la invención) se multiplicó por el coeficiente A_1 , y el coeficiente A_0 se añadió a este resultado, para producir la frecuencia de SCB predicha de este ejemplo, en cada índice de volumen de elución, como se describió anteriormente ($A_0 = -90,246$ SCB/1000 C totales; y $A_1 = 499,32$ SCB/1000 C totales). La SCB_i se representó como una función del peso molecular equivalente de polietileno, según se determinó mediante la Ecuación 1B, como se analizó anteriormente. Ver la Figura 3 (Log M_{wi} usado como el eje x).

La SCB_i se convirtió en “porcentaje en moles de comonomero” a través de la Ecuación 5B. El “porcentaje en moles de comonomero” se representó como una función del peso molecular equivalente de polietileno, según se determinó mediante la Ecuación 1B, como se analizó anteriormente. Ver la Figura 4 (Log M_{wi} usado como el eje x). Un ajuste

lineal fue de Mwi de 15.000 g/mol a Mwi de 150.000 g/mol, lo que produjo una pendiente de “2,27 por ciento en moles de comonomero x mol/g” Por lo tanto, MWCDI = 2,27. Se usó una regresión lineal EXCEL para calcular la pendiente entre, e inclusive, Mwi de 15.000 a 150.000 g/mol.

5 Condiciones de prueba de la película

Se midieron las siguientes propiedades físicas en las películas producidas (ver la sección experimental).

- **Brillo 45°:** ASTM D-2457.

- **Claridad:** ASTM: D-1746.

Turbidez total según ASTM D1003

Las muestras para medir la turbidez interna y la turbidez general (total) se prepararon y se sometieron a ensayo según la norma ASTM D1003. Se obtuvo la turbidez interna mediante la igualación del índice de refracción usando aceite mineral en ambos lados de las películas. Se usó un Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para la prueba. La turbidez de superficie se determinó como la diferencia entre la turbidez total y la turbidez interna. La turbidez total se informó como el promedio de cinco mediciones.

Desgarro Elmendorf según ASTM D1922 en MD (dirección de la máquina) y en CD (dirección transversal) tipo B

La prueba de desgarro Elmendorf determina la fuerza promedio para propagar el desgarro a través de una longitud especificada de película de plástico o lámina no rígida, después de que se haya iniciado el desgarro, usando un probador de desgarro de tipo Elmendorf.

Después de la producción de la película a partir de la muestra que se va a analizar, la película se acondicionó durante al menos 40 horas a 23 °C (+/- 2 °C) y 50 % de H.R. (+/- 5) según las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándares fueron 23 °C (+/- 2 °C) y 50 % de H.R. (+/- 5) según las normas ASTM.

Se midió la fuerza, en gramos, necesaria para propagar el desgarro a través de un espécimen de película o lámina, utilizando un dispositivo de péndulo calibrado con precisión. En el ensayo, al actuar por gravedad, el péndulo pasa a través de un arco, desgarrando el espécimen desde una hendidura precortada. El espécimen se mantuvo en un lado por el péndulo y, en el otro lado, por un miembro estacionario. La pérdida de energía por el péndulo se indicó por un puntero o por una escala electrónica. La indicación de escala fue una función de la fuerza requerida para desgarrar el espécimen.

La geometría del espécimen de muestra usada en la prueba de desgarro de Elmendorf fue la “geometría de radio constante”, como se especifica en la norma ASTM D1922. Los ensayos se llevan a cabo típicamente en especímenes que se han cortado tanto de la dirección MD como CD de la película. Antes de la prueba, el espesor del espécimen de la película se midió en el centro de la muestra. Se probaron un total de 15 especímenes por dirección de película y se registró la resistencia al desgarro promedio y el espesor promedio. La resistencia al desgarro promedio se normalizó al espesor promedio.

Módulo secante al 1 % y 2 % en MD y en CD según ASTM D882

El módulo secante en MD (dirección de la máquina) y en CD (dirección transversal) se determinó según la norma ASTM D882. El valor del módulo secante indicado fue el promedio de cinco mediciones.

Resistencia a la punción

La prueba de punción determina la resistencia de una película a la penetración de una sonda a una sola velocidad de prueba y de baja velocidad estándar. El método de prueba de punción se basa en la norma ASTM D5748. Después de la producción de la película, la película se acondicionó durante al menos 40 horas a 23 °C (+/- 2 °C) y 50 % de H.R. (+/- 5), según las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar son 23 °C (+/- 2 °C) y 50 % de H.R. (+/- 5), según las normas ASTM. La punción se midió en una máquina de ensayo de tracción. Se cortaron especímenes cuadrados de una lámina, a un tamaño de “6 pulgadas por 6 pulgadas”. El espécimen se sujetó en un recipiente de espécimen circular de “4 pulgadas de diámetro”, y se empujó una sonda de punción en el centro de la película sujeta, a una velocidad de la cruceta de 10 pulgadas/minuto. El método de prueba interno sigue la norma ASTM D5748, con una modificación. Se desvió del método ASTM D5748, ya que la sonda usada era una bola de acero pulido de “0,5 pulgadas de diámetro” sobre una barra de soporte de “0,25 pulgadas” (en lugar de una sonda con forma de pera de 0,75 pulgadas de diámetro, especificada en D5748).

Hubo una longitud de desplazamiento máxima de “7,7 pulgadas” para evitar daños al mecanismo de prueba. No hubo longitud de calibre; antes de las pruebas, la sonda estaba lo más cerca posible, pero sin tocar, el espécimen.

Se realizó una única medición de espesor en el centro de la muestra. Para cada espécimen, se determinó la fuerza máxima, la fuerza a la rotura, la distancia de penetración y la energía hasta la rotura. Se probaron un total de cinco especímenes para determinar un valor promedio de punción. La sonda de punción se limpió usando una "toallita Kim" después de cada espécimen.

ASTM D1709 Caída de dardo

La prueba de caída de dardo en película determina la energía que provoca que falle una película de plástico, en condiciones específicas de impacto por un dardo descendente libre. El resultado de la prueba es la energía, expresada en cuanto al peso del proyectil que cae desde una altura especificada, lo que daría como resultado un fallo del 50 % de las muestras sometidas a prueba.

Después de la producción de la película, se acondicionó durante al menos 40 horas a 23 °C (+/-2 °C) y 50 % de H.R. (+/-5), según las normas ASTM. Las condiciones de prueba estándar son 23 °C (+/-2 °C) y 50 % de H.R. (+/-5), según las normas ASTM.

El resultado de la prueba se informó mediante el Método A, que utiliza una cabeza de dardo de 1,5" de diámetro y una altura de caída de 26", o mediante el Método B, que utiliza una cabeza de dardo de 2" de diámetro y una altura de caída de 60". El espesor de la muestra se midió en el centro de la muestra y, a continuación, la muestra se sujetó mediante un soporte de espécimen anular con un diámetro interior de 5 pulgadas. El dardo se cargó por encima del centro de la muestra y se lanzó mediante un mecanismo neumático o electromagnético.

La prueba se lleva a cabo según el método "escalera". Si la muestra fallaba, se sometía a prueba una nueva muestra con el peso del dardo reducido en una cantidad fija conocida. Si la muestra no fallaba, se sometía a prueba una nueva muestra con el peso del dardo aumentado en una cantidad conocida.

Después de probar 20 especímenes, se determinó el número de fallos. Si este número era 10, entonces se completaba la prueba. Si el número era inferior a 10, la prueba continuaba hasta que se registraran 10 fallos. Si el número era superior a 10, la prueba continuaba hasta que el total de no fallos fuera 10. La resistencia a la caída de dardo se determinó a partir de estos datos, según ASTM D1709, y se expresó en gramos, como el impacto de caída de dardo de tipo A o tipo B. En algunos casos, la resistencia al impacto de caída de dardo de muestra puede encontrarse entre A y B. En estos casos, no es posible obtener un valor de dardo cuantitativo.

ASTM D7192 - Propiedades de punción a alta velocidad de películas de plástico usando sensores de carga y desplazamiento

La norma ASTM D7192 proporciona la respuesta de carga versus deformación de las películas de plástico en condiciones esencialmente de deformación multiaxial a velocidades de impacto. Las muestras se acondicionan a 23 +/-2 °C y 50 +/-10 % de humedad relativa durante al menos 40 horas antes de la prueba (según la norma ASTM D618) y se someten a prueba en las mismas condiciones.

Las muestras de película se sujetan neumáticamente de tal manera que la región de prueba sin soporte tenga un diámetro de 76 +/-3 mm. El tamaño de la muestra es tal que al menos 13 mm de material se sujeta. La muestra de película se somete al impacto de un émbolo de acero inoxidable que tiene 12,7 +/-0,13 mm de diámetro y un extremo semiesférico del mismo diámetro. El émbolo es un dispositivo accionado por gravedad, de caída libre, con una velocidad de impacto determinada por la altura de caída (teniendo en cuenta la fricción). La velocidad de impacto estándar es de 3,33 m/s. El conjunto de émbolo tiene una masa suficiente como para que la reducción de velocidad al final de la prueba sea inferior al 20 %.

Se genera una curva de carga-desplazamiento a partir de la cual se pueden informar los siguientes datos: carga máxima, extensión en carga máxima, energía en carga máxima, carga en fallo, extensión en fallo y energía total.

Ejemplos

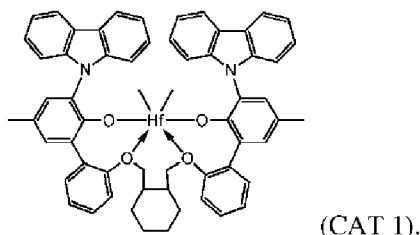
Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1:

Primeras composiciones 1, 2 y 3 de la invención

Las primeras composiciones 1, 2 y 3 de la invención contienen cada una dos copolímeros de etileno-octeno. Cada composición se preparó, mediante polimerización en solución, en un sistema de reactor de doble bucle en serie según la patente estadounidense n.º 5.977.251 (ver la Figura 2 de esta patente), en presencia de un primer sistema catalítico, como se describe a continuación, en el primer reactor, y un segundo sistema catalítico, como se describe a continuación, en el segundo reactor.

El primer sistema catalítico comprendía un bis((2-oxo-3-(dibenzo-1H-pirrol-1-il)-5-(metil)fenil)-2-fenoximetil)-metilen-1,2-ciclohexanodihafnio (IV) dimetilo, representado por la siguiente fórmula (CAT 1):



Las relaciones molares del metal de CAT 1, añadido al reactor de polimerización, in situ, a las de Cocat1 (metil aluminoxano modificado), o Cocat2 (bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato (1-)amina), se muestran en la Tabla 1.

El segundo sistema catalítico comprendía un catalizador de tipo Ziegler-Natta (CAT 2). La premezcla de catalizador de tipo Ziegler-Natta heterogéneo se preparó sustancialmente según la patente US- 4.612.300, mediante la adición secuencial a un volumen de ISOPAR E de una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR E, una solución de EtAlCl_2 en heptano y una solución de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ en heptano, para producir una composición que contuviera una concentración de magnesio de 0,20 M y una relación de $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Ti}$ de 40/12,5/3. Una alícuota de esta composición se diluyó adicionalmente con ISOPAR-E, para producir una concentración final de 500 ppm de Ti en la suspensión. Durante la alimentación, y antes de la entrada en el reactor de polimerización, la premezcla de catalizador se puso en contacto con una solución diluida de Et_3Al , en la relación molar Al a Ti especificada en la Tabla 1 para producir el catalizador activo.

Las condiciones de polimerización para la primera composición 1, 2 y 3 de la invención se indican en la Tabla 1. Como se observa en la Tabla 1, Cocat. 1 (metil aluminoxano modificado (MMAO)); y Cocat. 2 (bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina) se usaron cada uno como cocatalizador para CAT 1. Se midieron las propiedades adicionales de las composiciones 1, 2 y 3 de la invención, y se informan en la Tabla 2. Las superposiciones de los perfiles MWD de GPC y las correspondientes distribución de comonomero se muestran en las Figuras 5-7. Cada composición polimérica se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

Primera composición comparativa A y B

Las composiciones comparativas A y B contienen cada una dos copolímeros de etileno-octeno, y cada una se preparó, mediante polimerización en solución, en un sistema de reactor de doble bucle, en presencia de un primer sistema catalítico, como se describe a continuación, en el primer reactor, y un segundo sistema catalítico, como se describe a continuación, en el segundo reactor. El primer sistema catalítico comprendía titanio, $[\text{N}-(1,1\text{-dimetiletil})-1,1\text{-dimetil-1-}[(1,2,3,3\text{a}, 8\text{a-}\eta)-1,5,6,7\text{-tetrahidro-2-metil-s-indacen-1-il}] \text{silanamina}(2\text{-})-\kappa\text{M}] [(1,2,3,4\text{-}\eta)-1,3\text{-pentadieno}]$ -(CAT 3, un catalizador de geometría restringida). El segundo sistema catalítico comprendía la premezcla de Ziegler-Natta (CAT 2), como se analizó anteriormente.

Las condiciones de polimerización para las composiciones comparativas A y B se informan en la Tabla 1. Como se observa en la Tabla 1, Cocat. 1 (metil aluminoxano modificado (MMAO)) y Cocat. 2 (bis(alquilo de sebo hidrogenado)metil, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)amina) se usaron cada uno como cocatalizadores para CAT 3. Se midieron las propiedades adicionales de las composiciones comparativas A y B, y se informan en la Tabla 2. Las superposiciones de los perfiles MWD de GPC y las correspondientes distribución de comonomero se muestran en las Figuras 5 y 6. Cada composición polimérica se estabilizó con cantidades menores (ppm) de estabilizadores.

Comparativo C (Primera composición)

El ejemplo comparativo C es una composición de copolímero de etileno-hexeno, disponible comercialmente bajo la designación comercial EXCEED 1018HA de EXXONMOBIL Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fusión (I_2 o I_2), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales del ejemplo comparativo C y se informan en la Tabla 2. La superposición del perfil MWD de GPC y la correspondiente distribución de comonomero se muestra en la Figura 5.

Comparativo D (primera composición)

El comparativo D es una composición de copolímero de etileno-octeno, proporcionada por The Dow Chemical Company, con la designación comercial ELITE 5230G, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,916 g/cm³, un índice de fusión (I_2 o I_2), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 4,0 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales del ejemplo comparativo D y se informan en la Tabla 2. La superposición del perfil MWD de GPC y la correspondiente distribución de comonomero se muestra en la Figura 7.

ES 2 970 112 T3

Tabla 1: Condiciones de polimerización (Rx1 = reactor 1; Rx2 = reactor 2)

Muestra n.º	Unidades	Inv. Primera 1	Inv. Primera 2	Inv. Primera 3	Comp. Primera A	Comp. Primera B
Configuración del reactor		Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble
Comonómero		1- octeno	1- octeno	1- octeno	1- octeno	1- octeno
<i>ALIMENTACIONES DEL REACTOR</i>		1122	1057	1177	958	1061
Flujo total de disolvente del primer reactor	lb/h	190	175	269	184	187
Flujo total de etileno del primer reactor	lb/h	74	48	118	97	58
Flujo total de monómero del primer reactor	lb/h	6827	5017	22848	525	857
Flujo de alimentación de hidrógeno del primer reactor	SCCM	384	451	421	494	561
Flujo total de disolvente del segundo reactor	lb/h	173	204	155	182	216
Flujo total de etileno del segundo reactor	lb/h	12	8	22	50	17
Flujo total de comonómero del segundo reactor	lb/h	298	99	100	2446	3829
Flujo de alimentación de hidrógeno del segundo reactor	SCCM	1122	1057	1177	958	1061
<i>REACCIÓN</i>						
Temperatura de control del primer reactor	°C	140	150	143	145	135
Conversión de etileno del primer reactor	%	86,7	90,5	72,7	69,4	77,7
Viscosidad del primer reactor	cP	2400	2315	824	891	1318
Temperatura de control del segundo reactor	°C	195	195	190	190	195
Conversión de etileno del segundo reactor	%	87,1	86	87,8	89,2	88,8
Viscosidad del segundo reactor	cP	869	876	264	892	848
<i>CATALIZADOR</i>						
Catalizador del primer reactor	tipo	CAT 1	CAT 1	CAT 1	CAT 3	CAT 3
Eficiencia de catalizador del primer reactor	g de polímero por g de metal del catalizador	3,681,068	2,333,579	481,051	2,984,071	2,653,724
Relación molar del cocatalizador (Cocat, 2) del primer reactor al metal del cocatalizador	Relación	1,3	1,8	1,2	1,2	1,5
Relación molar del cocatalizador (Cocat, 1) del primer reactor al metal del catalizador	Relación	20	100	5	15	25
Eficiencia del catalizador del segundo reactor	g de polímero por g de metal del catalizador	404,385	469,511	176,500	561,063	390,994

Muestra n. ^o	Unidades	Inv. Primera 1	Inv. Primera 2	Inv. Primera 3	Comp. Primera A	Comp. Primera B
Relación molar de Al a Ti del segundo reactor	Relación	4,0	4,0	1,2	4,0	4,0
*disolvente = ISOPAR E						

Tabla 2: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Primera 1	Inv. Primera 2	Inv. Primera 3	Comp. Primera A	Comp. Primera B	Comp. Primera C	Comp. Primera D
Densidad	g/cc	0,9174	0,9245	0,9148	0,9162	0,9253	0,9191	0,9158
I_2	g/10 min	0,83	0,87	3,91	0,93	0,80	0,95	4,05
I_{10}/I_2		7,7	8,0	7,3	8,2	8,4	6,0	7,0
$7,0-1,2 \times \log(I_2)$		7,1	7,1	6,3	7,0	7,1	7,0	6,3
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	32,973	33,580	20,244	33,950	34,626	45,645	26,355
Mw (gpc conv.)		117,553	117,172	78,820	111,621	112,688	109,931	76,118
Mz (gpc conv.)		270,191	277,755	186,520	258,547	254,301	197,425	155,254
Mw/Mn (gpc conv.)		3,57	3,49	3,89	3,29	3,25	2,41	2,89
Mz/Mw (gpc conv.)		2,30	2,37	2,37	2,32	2,26	1,80	2,04
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9,496	11,231	1,997	10,342	11,929	6,975	2,057
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,693	8,455	1,920	7,313	7,942	6,472	1,908
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,706	4,977	1,527	4,337	4,586	5,071	1,473
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,778	1,893	792	1,769	1,873	2,415	834
Eta*0,1/Eta*100		5,34	5,93	2,52	5,85	6,37	2,89	2,47
Eta cero	Pa•s	11,210	13,947	2,142	12,994	15,661	7,748	2,176
MWCDI		2,64	2,27	1,56	0,65	0,79	-0,06	-0,54
Vinilo	Por 1000 de carbonos totales	134	179	115	157	148	69	56
ZSVR		1,53	1,92	1,25	2,13	2,49	1,35	1,45

5 Películas sopladas monocapa

Las películas sopladas monocapa se produjeron a partir de las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas A, B y C, mediante una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tenía una matriz de “8 pulgadas” con enfriamiento interno por burbujas. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) 30 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente “10 libras por pulgada” de circunferencia de la matriz, y una temperatura de fusión del polímero de aproximadamente 410 grados Fahrenheit. Las propiedades se informan en la tabla 3.

Las composiciones 1 y 2 de la invención y las composiciones comparativas A, B y C se mezclaron en seco adicionalmente con polietileno de baja densidad (LDPE) a una relación en peso de 80:20 (primera composición del experimento: LDPE), y las respectivas películas sopladas monocapa se produjeron a través de una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tenía una matriz de “8 pulgadas” con enfriamiento interno por burbujas. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado

(BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) 30 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 10 libras por pulgada de circunferencia de la matriz y una temperatura de fusión del polímero de aproximadamente 410 grados Fahrenheit. El LDPE (AGILITY 1021 de The Dow Chemical Company) tenía un índice de fusión I₂ de 1,9 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³. Las propiedades se informan en la tabla 3.

5

Tabla 3: Propiedades de la película soplada

100 % exp. primera composición del experimento		Inv. 1	Inv. 2	Comp. A	Comp. B	Comp. C
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	1363	553	583	238	880
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	280	251	314	269	277
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	526	611	593	666	386
Brillo - 45 grados	%	39	35	52	37	44
Turbidez - total	%	19,4	18,7	13,2	21,0	13
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	362	310	419	252	416
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	psi	35,612	45,023	30,013	51,238	31,178
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	psi	32,243	39,572	26,818	43,100	26,890
80 % exp. Primera composición + LDPE al 20 %		Inv. 1	Inv. 2	Comp. A	Comp. B	Comp. C
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	494	176	200	143	241
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	135	115	141	116	115
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	739	821	692	759	645
Brillo - 45 grados	%	76	70	70	62	82
Turbidez - total	%	4.7	6.0	5.5	7.5	3.1
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	246	193	274	168	298
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	psi	45,544	53,234	34,564	45,254	38,927
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	psi	38,999	45,301	30,772	41,253	34,383

Se ha descubierto que para películas sopladas, dentro del intervalo de densidad de 0,916 a 0,918 g/cc, la primera composición 1 de la invención mostró una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de caída de dardo) que la de las composiciones comparativas A y C. Dentro del intervalo de densidad de 0,924 a 0,926 g/cc, la primera composición 2 de la invención también mostró una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de caída de dardo) que la de la composición comparativa B. Se cree que la dureza mejorada de la película de las composiciones de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las composiciones de la invención también tienen un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. Las composiciones de la invención también tienen valores de I10/I2 significativamente altos, lo que indica una buena procesabilidad de estas composiciones.

Composiciones 4-7 de la invención

Las composiciones 4-7 de la invención se analizan en relación con los Ejemplos 2-4 a continuación. Los Ejemplos 4, 6 y 7 contienen un copolímero de etileno-octeno y el Ejemplo 5 contiene un copolímero de etileno-hexeno. Estas composiciones se prepararon de la misma manera y usando el mismo sistema catalítico que las composiciones 1-3 de la invención, con la excepción de las condiciones de polimerización que se informan en la Tabla 4.

30

Tabla 4: Condiciones de polimerización

Muestra n.º	Unidades	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Inv. Comp. 6	Inv. Comp. 7
Configuración del reactor		Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble
Comonomero		1- octeno	1- hexeno	1- octeno	1- octeno
<i>ALIMENTACIONES DEL REACTOR</i>		814	1152	1240	1067
Flujo total de disolvente del primer reactor	lb/h	175	184	198	176
Flujo total de etileno del primer reactor	lb/h	62	58	79	43
Flujo total de monómero del primer reactor	lb/h	3276	5507	4899	4607
Flujo de alimentación de hidrógeno del primer reactor	SCCM	400	476	382	447
Flujo total de disolvente del segundo reactor	lb/h	180	182	159	202
Flujo total de etileno del segundo reactor	lb/h	11	10	10	6
Flujo total de comonomero del segundo reactor	lb/h	1782	200	2701	1357
Flujo de alimentación de hidrógeno del segundo reactor	SCCM	814	1152	1240	1067
<i>REACCIÓN</i>					
Temperatura de control del primer reactor	°C	160	145	145	150
Conversión de etileno del primer reactor	%	90,9	86,8	87,8	90,9
Viscosidad del primer reactor	cP	4361	1327	1469	1658
Temperatura de control del segundo reactor	°C	195	195	195	195
Conversión de etileno del segundo reactor	%	86,4	86,2	83,0	84,6
Viscosidad del segundo reactor	cP	1548	628	521	814
<i>CATALIZADOR</i>					
Catalizador del primer reactor	tipo	CAT 1	CAT 1	CAT 1	CAT 1

Muestra n.º	Unidades	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Inv. Comp. 6	Inv. Comp. 7
Eficiencia de catalizador del primer reactor	g de polímero por g de metal del catalizador	907560	2051097	668470	653238
Relación molar del cocatalizador (Cocat. 2) del primer reactor al metal del cocatalizador	Relación	1,2	1,2	1,1	1,2
Relación molar del cocatalizador (Cocat. 1) del primer reactor al metal del catalizador	Relación	50,0	40,0	50,0	50,0
Eficiencia del catalizador del segundo reactor	g de polímero por g de metal del catalizador	458017	220169	381486	431113
Relación molar de Al a Ti del segundo reactor	Relación	4,0	3,7	4,0	4,0
*disolvente = ISOPAR E					

Ejemplo 2:

Composiciones 4 y 5 de la invención

- 5 Las composiciones 4 y 5 de la invención se prepararon como se expuso anteriormente. Se midieron las propiedades adicionales de las composiciones 4 y 5 de la invención, y se informan en la Tabla 5.

Composición comparativa E

- 10 La composición comparativa E es una composición de copolímero de etileno-hexeno, comercializada con la designación comercial EXCEED 1018HA de EXXONMOBIL Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,9191 g/cm³, un índice de fusión (I₂ o I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,95 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición comparativa E y se informan en la
- 15 Tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Densidad	g/cc	0,9185	0,9178	0,9191
I ₂	g/10 min	0,84	1,02	0,95
I ₁₀ /I ₂		8,1	7,4	6,0
7,0-1,2 x log(I ₂)		7,1	7,0	7,0
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	33,304	32,601	45,645
Mw (gpc conv.)		116,005	115,678	109,931
Mz (gpc conv.)		268,386	273,646	197,425
Mw/Mn (gpc conv.)		3,48	3,55	2,41
Mz/Mw (gpc conv.)		2,31	2,37	1,80
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	10,755	8,186	6,975
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,842	6,689	6,472

	Unidad	Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,508	4,234	5,071
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,723	1,699	2,415
Eta*0,1/Eta*100		6,24	4,82	2,89
Eta cero	Pa•s	13,821	9,469	7,748
MWCDI		2,59	2,37	-0,06
Vinilo	Por 1000 de carbonos totales	NM	129	69
ZSVR		1,97	1,37	1,35
NM = no medido.				

Películas sopladas monocapa

5 Las películas sopladas monocapa se produjeron a partir de las composiciones 4 y 5 de la invención y la composición comparativa E, a través de una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tenía una matriz de “8 pulgadas” con enfriamiento interno por burbujas. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) 39-43 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 260 libras por hora, una presión de cabeza de 36.000-4000 psi y una temperatura de fusión del polímero de ~430 grados Fahrenheit. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 6.

15 En un ensayo adicional, las composiciones 4 y 5 de la invención y la composición comparativa E se mezclaron en seco adicionalmente con un polietileno de baja densidad (LDPE) con una relación en peso de 80:20 (composición original: LDPE), y las respectivas películas sopladas monocapa se produjeron a través de una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tiene una matriz de 8 pulgadas con enfriamiento por burbujas interno. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 40-43 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 260 libras por hora, una presión de cabeza de 3350-3800 psi y una temperatura de fusión del polímero de 420-435 grados Fahrenheit. El LDPE (AGILITY 1021 de The Dow Chemical Company) tenía un índice de fusión I₂ de 1,9 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 6.

Tabla 6: Propiedades de la película soplada

100 % de composición original		Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	1570	1680	1040
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	278	265	283
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	518	432	353
Brillo - 45 grados	%	51,6	48,6	34,6
Turbidez - total	%	11,3	14,0	22,9
Resistencia a la punción	ft•lbf/in ³	335	339	404
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	Psi	27770	29,533	27,165
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	Psi	36307	35,663	27,192
80 % composición original + 20 % LDPE		Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	535	364	227

100 % de composición original		Inv. Comp. 4	Inv. Comp. 5	Comp. Comp. E
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	175	142	98
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	721	752	671
Brillo - 45 grados	%	71,3	73,6	84,4
Turbidez - total	%	5,4	4,9	2,9
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	229	242	282
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	psi	30821	33878	29418
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	psi	37500	37503	37010

A una densidad de 0,918 g/cm³, las composiciones 4 y 5 de la invención (solas y cuando se mezclaron con el 20 % de LDPE) mostraron una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de caída de dardo) que la de la composición comparativa E. Se cree que la dureza mejorada de la película de las composiciones de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las composiciones de la invención también tienen un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. Las composiciones de la invención también tienen valores de I₁₀/I₂ significativamente altos, lo que indica una buena procesabilidad de estas composiciones.

Ejemplo 3:

Composición 6 de la invención

La composición 6 de la invención se preparó como se expuso anteriormente. Se midieron las propiedades adicionales de la composición 6 de la invención, y se informan en la Tabla 7.

Composición comparativa F

La composición comparativa F es una composición de copolímero de etileno-hexeno, comercializada con la designación comercial EXCEED 1015HA de EXXONMOBIL Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,9162 g/cm³, un índice de fusión (I₂ o I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 1,0 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición G comparativa y se informan en la Tabla 7.

Tabla 7: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Comp. 6	Comp. Comp. F
Densidad	g/cc	0,9156	0,9162
I ₂	g/10 min	0,82	1,0
I ₁₀ /I ₂		8,1	5,7
7,0-1,2 x log(I ₂)		7,1	7,0
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	28,130	48,189
Mw (gpc conv.)		114,384	114,529
Mz (gpc conv.)		274,682	199,441
Mw/Mn (gpc conv.)		4,07	2,38
Mz/Mw (gpc conv.)		2,40	1,74
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	10,388	6,582
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	8,031	6,289

	Unidad	Inv. Comp. 6	Comp. Comp. F
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,634	5,028
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,669	2,381
Eta*0,1/Eta*100		6,22	2,76
Eta cero	Pa•s	12,828	7,410
MWCDI		3,17	1,09
ZSVR		1,93	1,11

Películas sopladas monocapa

Las películas sopladas monocapa se produjeron a partir de la composición 6 de la invención y la composición comparativa F, a través de una línea de película Collin de tres capas. La línea estaba compuesta por tres extrusoras de un solo tornillo de L/D 25:1, equipadas con zonas de alimentación acanaladas. Los diámetros del tornillo eran de 25 mm para la capa interior, 30 mm para el núcleo y 25 mm para la capa exterior. La matriz anular tenía 60 mm de diámetro y se usó un sistema de enfriamiento por anillo de aire de doble borde. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantuvo a 1,24 mil (0,00124 pulgadas o 0,0315 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; el espacio de borde de la matriz se estableció en 2 mm; la relación de soplado (BUR) fue 2,5; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 6,5 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 19,4 libras por hora para la composición 6 de la invención y 17,4 libras por hora para la composición comparativa F, a presiones de cabeza de 4060 psi para la composición 6 de la invención y 4133 psi para la composición comparativa F, y una temperatura de fusión del polímero de -424 grados Fahrenheit para la composición 6 de la invención y -406 grados Fahrenheit para la composición comparativa F. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 8.

Tabla 8: Propiedades de la película soplada

100 % de composición original		Inv. Comp. 6	Comp. Comp. F
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	63,5	69,4
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	9,8	8,3
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	3/5 DNB	1/5 DNB
Brillo - 45 grados	%	370	288
Turbidez - total	%	31,130	28,381
Perforación - n.º de no rotura (DNB)		27,201	24,338
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	63,5	69,4
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	Psi	9,8	8,3
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	Psi	3/5 DNB	1/5 DNB

A una densidad de 0,9156 g/cm³, la composición 6 de la invención mostró una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de la caída de dardo) que la de la composición comparativa F. Se cree que la dureza mejorada de la película de la composición de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. La composición de la invención también tiene un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. La composición de la invención también tiene valores de I_{10}/I_2 significativamente altos, lo que indica una buena procesabilidad de estas composiciones.

Ejemplo 4:

Composición 7 de la invención

La composición 7 de la invención se preparó como se expuso anteriormente. Se midieron las propiedades adicionales de la composición 7 de la invención, y se informan en la Tabla 9.

Composición comparativa G

5 La composición comparativa G es una composición de copolímero de etileno-octeno, comercializada con la designación comercial ELITE 5111 G de The Dow Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,9249 g/cm³, un índice de fusión (I₂ o I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,86 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición comparativa G y se informan en la Tabla 9.

Tabla 9 Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Comp. 7	Comp. Comp. G
Densidad	g/cc	0.9257	0.9249
I ₂	g/10 min	0.88	0.86
I ₁₀ /I ₂		7.5	8.3
7,0-1,2 x log(I ₂)		7.1	7.1
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	32,467	34,280
Mw (gpc conv.)		112,291	110,630
Mz (gpc conv.)		262,093	250,220
Mw/Mn (gpc conv.)		3.46	3.23
Mz/Mw (gpc conv.)		2.33	2.26
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9,550	11,969
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,377	7,600
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,470	4,249
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,774	1,733
Eta*0,1/Eta*100		5.38	6.91
Eta cero	Pa•s	11,764	16,891
MWCDI		1.86	0.79
ZSVR		1.89	2.87

Películas sopladas monocapa

15 Las películas sopladas monocapa se produjeron a partir de la composición 7 de la invención y la composición comparativa G, a través de una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tenía una matriz de “8 pulgadas” con enfriamiento interno por burbujas. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 43 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 260 libras por hora, una presión de cabeza de 3200-3500 psi y una temperatura de fusión del polímero de -425 grados Fahrenheit. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 13.

25 En un ensayo adicional, la composición 7 de la invención y la composición comparativa G se mezclaron en seco adicionalmente con un polietileno de baja densidad (LDPE) con una relación en peso de 80:20 (composición original: LDPE), y las respectivas películas sopladas monocapa se produjeron a través de una extrusora Sterling, equipada con un cilindro semiacanalado de 3,5 pulgadas de DI; relación L/D 30/1; un tornillo de barrera y un anillo de aire de Alpine. La línea de extrusión tiene una matriz de 8 pulgadas con enfriamiento por burbujas interno. La línea de extrusión también tenía un escáner medidor de espesor de película. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: el espesor de la película se mantiene en 1 mil (0,001 pulgadas o 0,0254 mm); relación de soplado (BUR) 2,5; espacio de la matriz 90 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 42 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 260 libras por hora, una presión de cabeza de 3200-3500 psi y una temperatura de fusión del polímero de -420 grados Fahrenheit. El LDPE (AGILITY 1021 de The Dow Chemical Company) tenía un índice de fusión I₂ de 1,9 g/10 minutos, y una densidad de 0,919 g/cm³. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 10.

Tabla 10: Propiedades de la película soplada

100 % de composición original		Inv. Comp. 7	Comp. Comp. G
Impacto de caída de dardo (Método A)	G	526	280
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	243	244
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	584	653
Brillo - 45 grados	%	32,1	58,6
Turbidez - total	%	23,1	8,7
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	217	200
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	Psi	59,191	53,777
Módulo secante - CD al 1 % de deformación	Psi	70,042	65,210
80 % composición original + 20 % LDPE		Inv. Comp. 7	Comp. Comp. G
Impacto de caída de dardo (Método A)	G	153	134
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	144	127
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	818	748
Brillo - 45 grados	%	65,5	26,1
Turbidez - total	%	6,9	27,8
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	175	169
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	Psi	52,859	54,921
Módulo secante - CD al 1 % de deformación	psi	70,002	70,891

A una densidad de 0,9257 g/cm³, la composición 7 de la invención mostró una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de la caída de dardo) que la de la composición comparativa G. Se cree que la dureza mejorada de la película de las composiciones de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. La composición de la invención también tenía un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. La composición de la invención también tenía valores de I₁₀/ I₂ significativamente altos, lo que indica una buena procesabilidad de esta composición.

Ejemplo 5:

Composición 8 de la invención

La composición 8 de la invención contiene un copolímero de etileno-octeno. La composición 8 de la invención se produjo usando el mismo sistema catalítico que se ha descrito anteriormente en relación con las composiciones 1-3 de la invención, y en condiciones de polimerización modificadas para producir un polímero que tenga una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm³, un índice de fusión (I₂ o I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,87 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición 8 de la invención, y se informan en la Tabla 11.

Composición comparativa H

La composición comparativa H es una composición de copolímero de etileno-hexeno, comercializada con la designación comercial EXCEED 1018HA de EXXONMOBIL Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente 0,9191 g/cm³, un índice de fusión (I₂ o I₂), medido a 190 °C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,95 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición comparativa H y se informan en la Tabla 11.

Tabla 11: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Comp. 8	Comp. Comp. H
Densidad	g/cc	0,9178	0,9191
12	g/10 min	0,87	0,95
I_{10}/I_2		7,7	6,0
$7,0-1,2 \times \log(I_2)$		7,1	7,0
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	29,882	45,645
Mw (gpc conv.)		114,164	109,931
Mz (gpc conv.)		264,668	197,425
Mw/Mn (gpc conv.)		3,82	2,41
Mz/Mw (gpc conv.)		2,32	1,80
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9,438	6,975
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,543	6,472
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,548	5,071
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,699	2,415
Eta*0,1/Eta*100		5,55	2,89
Eta cero	Pa•s	11,267	7,748
MWCDI		2,63	-0,06
ZSVR		1,71	1,35

Películas sopladas monocapa

Las películas sopladas monocapa se produjeron a partir de la composición 8 de la invención y la composición comparativa H, a través de una línea de película soplada de cinco capas con cinco extrusoras Labtech (extrusoras de capa de piel de 25 mm y extrusoras de capa de núcleo de 20 mm) con un cilindro liso, tornillos L/D 30/1 de rosca simple, sin mezcla. La línea de extrusión tenía una matriz de 75 mm. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: relación de soplado (BUR) de 2; espacio de matriz 78 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 8 a 10 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 39 libras por hora para la composición 8 de la invención y 40 libras por hora para la composición comparativa H, una presión de cabeza de 3767 psi para la composición 8 de la invención y 4223 para la composición comparativa H, y una temperatura de fusión del polímero de -417 grados Fahrenheit. Se hicieron películas sopladas con espesores nominales de 2,0 mil, 4,0 mil y 6,0 mil a partir de cada composición. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 12.

Tabla 12: Propiedades de la película soplada

100 % de composición original		Inv. Comp. 8 (2,0 mil)	Comp. Comp. H (2,0 mil)	Inv. Comp. 8 (4,0 mil)	Comp. Comp. H (4,0 mil)	Inv. Comp. 8 (6,0 mil)	Comp. Comp. H (6,0 mil)
Impacto de caída de dardo (método B)	G	1133	433	1460	852	-	-
Punción a alta velocidad (ASTM D7192)	J	-	-	-	-	4,82	3,25
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	302	299	336	314	342	-
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	371	370	363	419	396	389
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	335	310	266	281	-	-
Módulo secante - MD al 1 % de deformación	Psi	32,609	34,366	34,907	34,187	33,199	34,668

100 % de composición original		Inv. Comp. 8 (2,0 mil)	Comp. Comp. H (2,0 mil)	Inv. Comp. 8 (4,0 mil)	Comp. Comp. H (4,0 mil)	Inv. Comp. 8 (6,0 mil)	Comp. Comp. H (6,0 mil)
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	Psi	27,831	29,068	30,589	29,636	28,648	30,401

A una densidad de $0,918 \text{ g/cm}^3$, la composición 8 de la invención mostró una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de la caída de dardo) que la de la composición comparativa H con espesores de película de 2,0 mil, 4,0 mil y 6,0 mil. Se cree que la dureza mejorada de la película de las composiciones de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las composiciones de la invención también tienen un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. Las composiciones de la invención también tienen valores de I_{10}/I_2 significativamente altos, lo que indica una buena procesabilidad de estas composiciones.

Ejemplo 6:

Composición 9 de la invención

La composición 9 de la invención contiene un copolímero de etileno-octeno. La composición 9 de la invención se produjo usando el mismo sistema catalítico que se ha descrito anteriormente en relación con las composiciones 1-3 de la invención, y en condiciones de polimerización modificadas para producir un polímero que tuviera una densidad de aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2 o I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,87 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición 8 de la invención, y se informan en la Tabla 13.

Composición comparativa I

La composición comparativa I es una composición de copolímero de etileno-hexeno, comercializada con la designación comercial EXCEED 1018HA de EXXONMOBIL Chemical Company, y que tiene una densidad de aproximadamente $0,9191 \text{ g/cm}^3$, un índice de fusión (I_2 o I_2), medido a 190°C y 2,16 kg, de aproximadamente 0,95 g/10 minutos. Se midieron las propiedades adicionales de la composición comparativa J y se informan en la Tabla 13.

Tabla 13: Propiedades de las composiciones de la invención y comparativas

	Unidad	Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I
Densidad	g/cc	0,9178	0,9191
I_2	g/10 min	0,87	0,95
I_{10}/I_2		7,7	6,0
$7,0-1,2 \times \log(I_2)$		7,1	7,0
Mn (gpc conv.)	(g/mol)	29,882	45,645
Mw (gpc conv.)		114,164	109,931
Mz (gpc conv.)		264,668	197,425
Mw/Mn (gpc conv.)		3,82	2,41
Mz/Mw (gpc conv.)		2,32	1,80
Eta* (0,1 rad/s)	Pa•s	9,438	6,975
Eta* (1,0 rad/s)	Pa•s	7,543	6,472
Eta* (10 rad/s)	Pa•s	4,548	5,071
Eta* (100 rad/s)	Pa•s	1,699	2,415
Eta* $^{0,1}/\text{Eta}^{*100}$		5,55	2,89

	Unidad	Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I
Eta cero	Pa•s	11,267	7,748
MWCDI		2,63	-0,06
ZSVR		1,71	1,35

Películas sopladas multicapa

Las películas sopladas multicapa se produjeron a partir de la composición 9 de la invención y la composición comparativa I. Las películas sopladas multicapa tenían una estructura A/B/A, siendo la capa A la composición 9 de la invención o la composición comparativa I. La capa B era un LLDPE fabricado con buteno como el comonomero en cantidades variables. El LLDPE (DFDA 7047 de The Dow Chemical Company) tenía un índice de fusión I_2 de 1,0 g/10 minutos y una densidad de 0,918 g/cm³. El contenido de buteno en la capa B se informa en la Tabla 14. Cada capa de la película soplada multicapa tenía un espesor nominal de 1,0 mil.

Las películas sopladas multicapa se produjeron usando una línea de película soplada de cinco capas con cinco extrusoras Labtech (extrusoras de capa de piel de 25 mm y extrusoras de capa de núcleo de 20 mm) con un cilindro liso, tornillos L/D 30/1 de rosca simple, sin mezcla. La línea de extrusión tenía una matriz de 75 mm. Las condiciones de fabricación de la película fueron las siguientes: relación de soplado (BUR) de 2,5; espacio de matriz de 78,7 mil; y altura de la línea de escarcha (FLH) de 8 a 10 pulgadas, a una velocidad de salida de aproximadamente 38 libras por hora, una presión de cabeza de 4026 psi para las películas fabricadas con la composición 9 de la invención y 4231 para las películas fabricadas con la composición comparativa I, y una temperatura de fusión del polímero de -420 grados Fahrenheit para las películas fabricadas con la composición 9 de la invención y 390 grados Fahrenheit para las películas fabricadas con la composición comparativa I. Las propiedades de la película se informan en la Tabla 14.

Tabla 14: Propiedades de la película soplada

Una capa de la película multicapa A/B/A		Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I	Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I	Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I
Contenido de buteno en la capa B (DFD 7047)	%	20	20	30	30	40	40
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	1470	676	1610	649	1380	529
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	368		353		231	
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	539		582		552	
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	151		111		134	
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	Psi	27,124		28,193		31,772	
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	Psi	32,822		31,611		33,277	
Una capa de la película multicapa A/B/A		Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I	Inv. Comp. 9	Comp. Comp. I		
Contenido de buteno en la capa B (DFD 7047)	%	50	50	60	60		
Impacto de caída de dardo (Método A)	g	1070	490	877	385		
Desgarro normalizado (MD)	g/mil	304		268			
Desgarro normalizado (CD)	g/mil	529		526			
Resistencia a la punción	ft*lb/in ³	135		157			
Módulo secante - MD al 2 % de deformación	Psi	31,676		27,974			
Módulo secante - CD al 2 % de deformación	Psi	33,099		28,568			

5 En estas películas multicapa, y en cada uno de los niveles de contenido de buteno en el polímero de la capa B, las películas con la composición 9 de la invención en las capas A mostraron una dureza significativamente mayor (como se indica por los valores de impacto de caída de dardo) que la de las películas con la composición comparativa I en las capas A. Se cree que la dureza mejorada de la película de las composiciones de la invención es el resultado de sus valores altos de MWCDI. Desde un punto de vista de la estructura molecular, un valor de MWCDI alto indica que los comonomeros se incorporan más favorablemente (una mayor incorporación de comonomero y una mejor distribución de comonomero) en las moléculas de polímero de alto peso molecular, en lugar de en las moléculas de polímero de bajo peso molecular. La composición de la invención también tiene un grado de LCB bajo, como se indica por la baja ZSVR, en comparación con los polímeros convencionales. Como resultado, el polímero contiene más cadenas de unión y, por lo tanto, proporciona una mejor dureza de la película. La composición de la invención también tiene valores de I_{10}/I_2 significativamente altos, que indican una buena procesabilidad de esta composición.

10

REIVINDICACIONES

1. Una película soplada que comprende una capa formada a partir de una composición que comprende una primera composición, en donde la primera composición comprende al menos un polímero basado en etileno y en donde la primera composición comprende un valor de MWCDI superior a 0,9 y una relación de índice de fusión (I_{10}/I_2) que cumple con la siguiente ecuación: $I_{10}/I_2 \geq 7,0 - 1,2 \times \log(I_2)$; en donde la primera composición tiene una relación de índice de fusión I_{10}/I_2 inferior o igual a 9,2; y en donde la película soplada comprende al menos el 20 por ciento en peso de la primera composición; en donde MWCDI es el índice de distribución de comonomero ponderado molecular y se mide como se describe en la descripción.
2. La película soplada de la reivindicación 1, en donde la primera composición tiene un valor de MWCDI inferior o igual a 10,0.
3. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene un valor de ZSVR de 1,2 a 3,0; en donde ZSVR es la relación de viscosidad de cizallamiento cero y es como se define y se mide como se describe en la descripción.
4. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene un nivel de insaturación vinílica superior a 10 vinilos por 1.000.000 de carbonos totales.
5. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa comprende además un segundo polímero y el segundo polímero se selecciona de los siguientes: un LLDPE, un VLDPE, un LDPE, un MDPE, un HDPE, un HMWHPE, un polímero basado en propileno, un plastómero de poliolefina, un elastómero de poliolefina, un copolímero en bloque de olefina, un vinil acetato de etileno, un ácido etileno acrílico, un ácido etileno metacrílico, un metil acrilato de etileno, un etil acrilato de etileno, un butil acrilato de etileno, un poliisobutileno, una poliolefina injertada con anhídrido maleico, un ionómero de cualquiera de los anteriores, o una combinación de los mismos.
6. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película soplada es una película multicapa.
7. La película soplada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene una densidad de 0,905 a 0,935 g/cm³.
8. La película soplada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene un índice de fusión (I_2) de 0,5 a 3 g/10 minutos.
9. La película soplada de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa formada a partir de la composición que comprende la primera composición es al menos una de una capa de sellado o una capa externa de protección.
10. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa formada a partir de la composición que comprende la primera composición es un componente de núcleo que comprende de 15 a 4000 subcapas, en donde cada subcapa tiene un espesor de 10 nanómetros a 10 micrómetros.
11. La película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera composición tiene un valor de MWCDI superior a 1,2 o superior a o igual a 1,5.
12. Un artículo que comprende la película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Una película espumada que comprende la película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. Un laminado que comprende la película soplada de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 laminada a un sustrato.

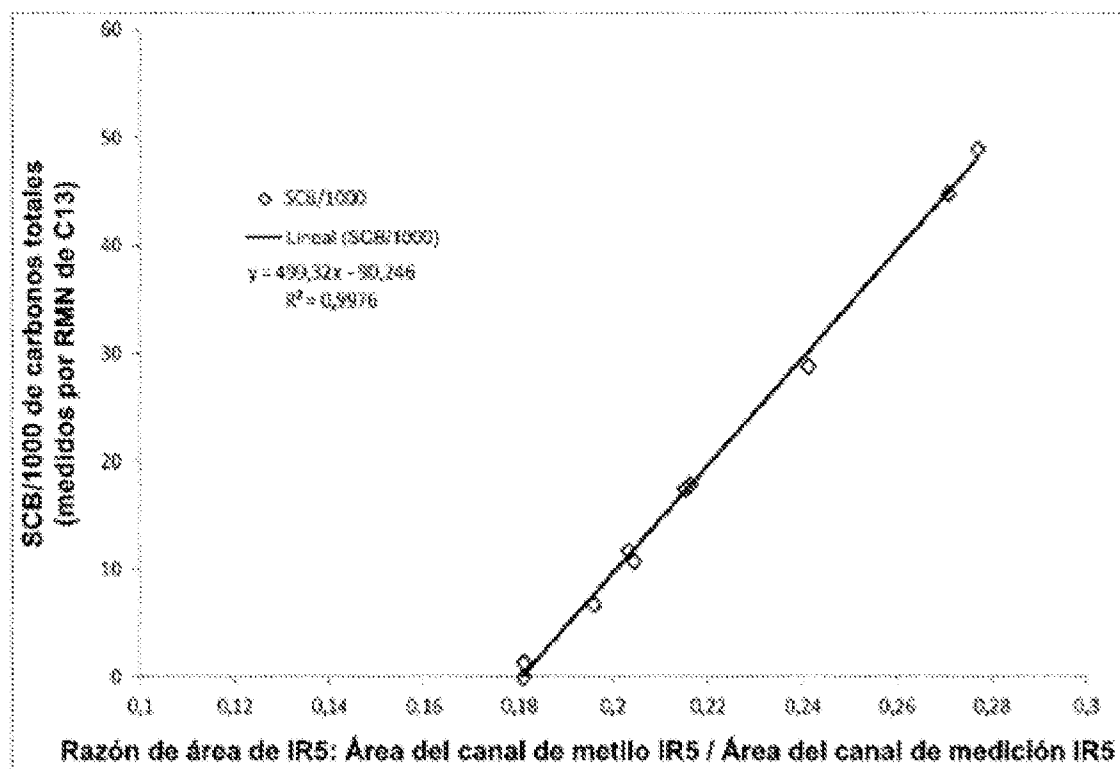


Figura 1

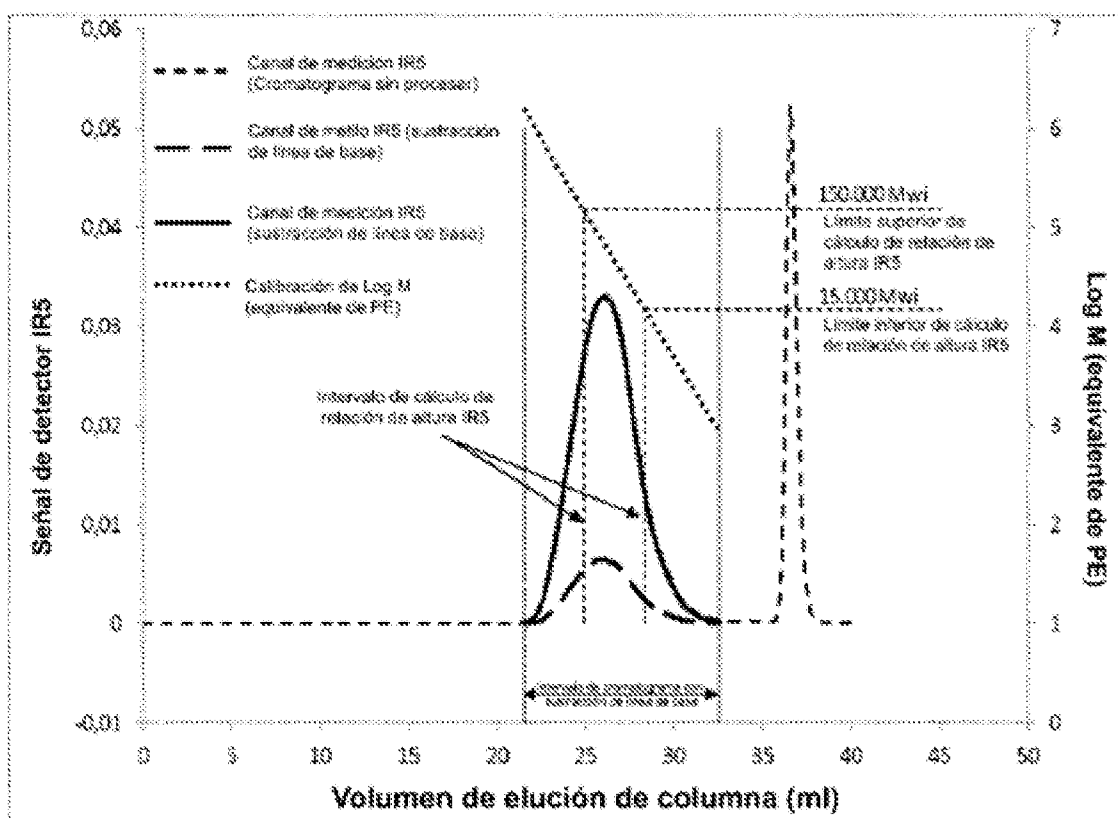


Figura 2

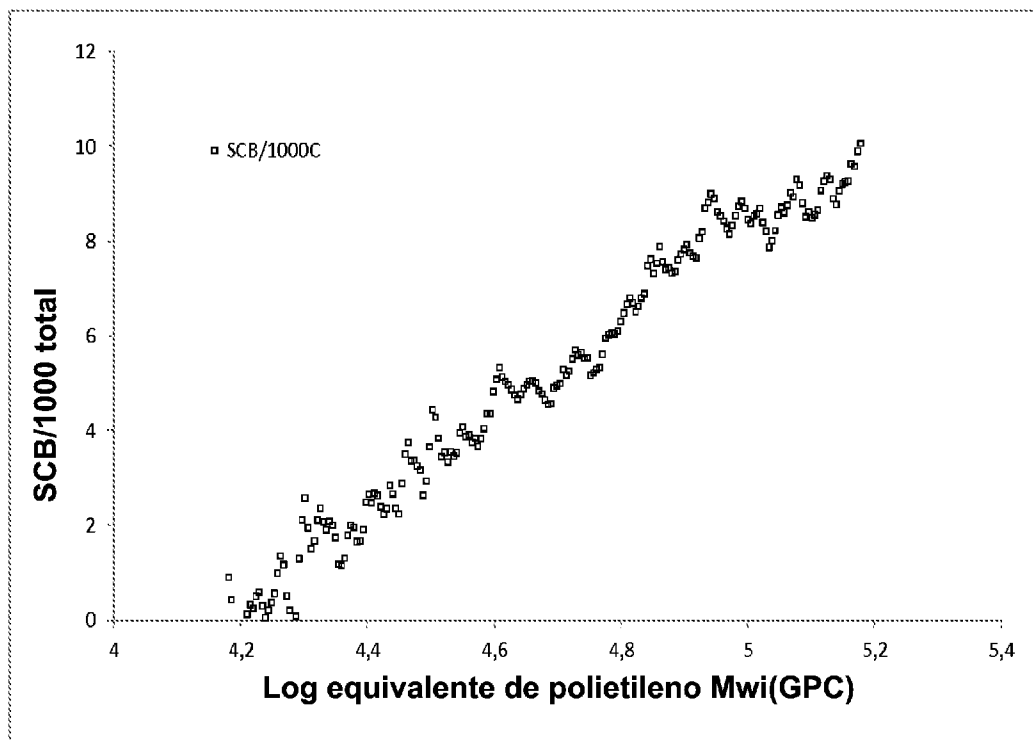


Figura 3

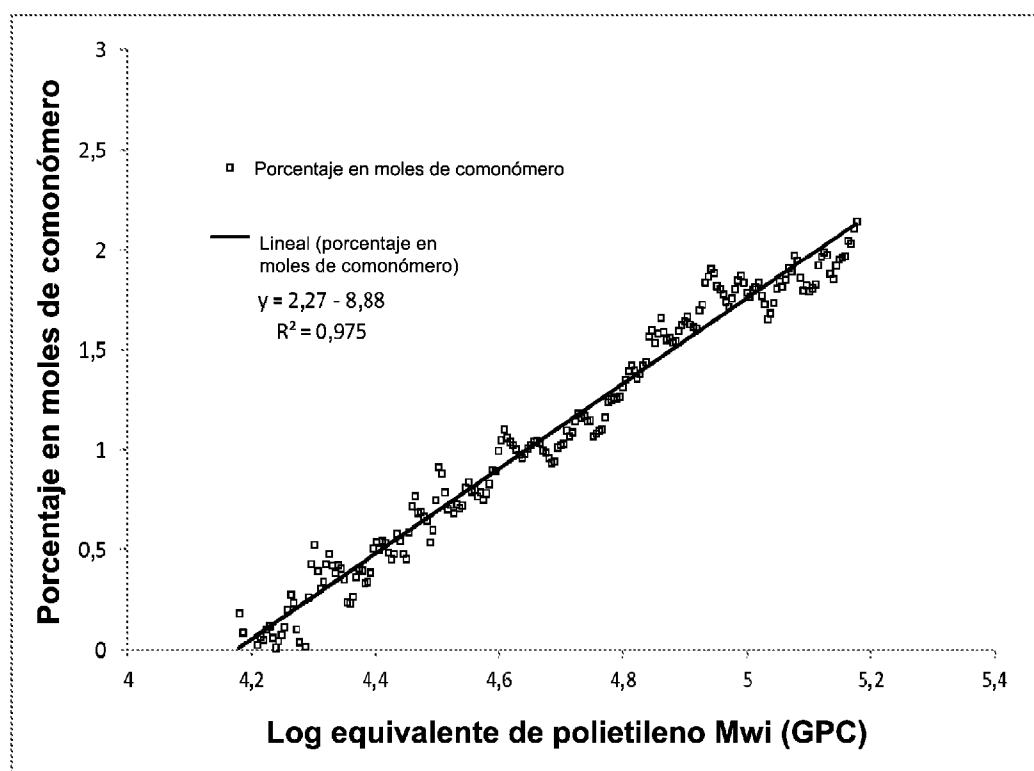


Figura 4

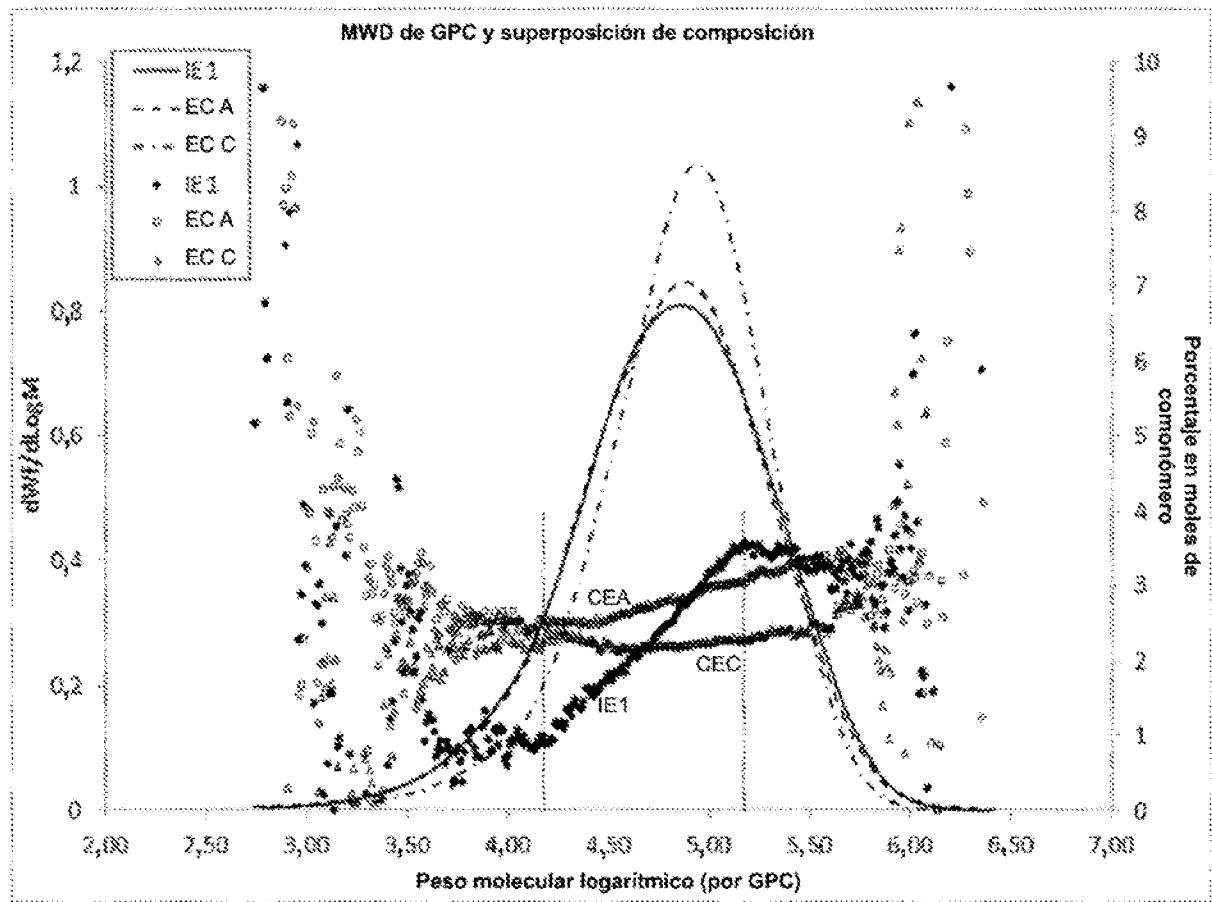


Figura 5

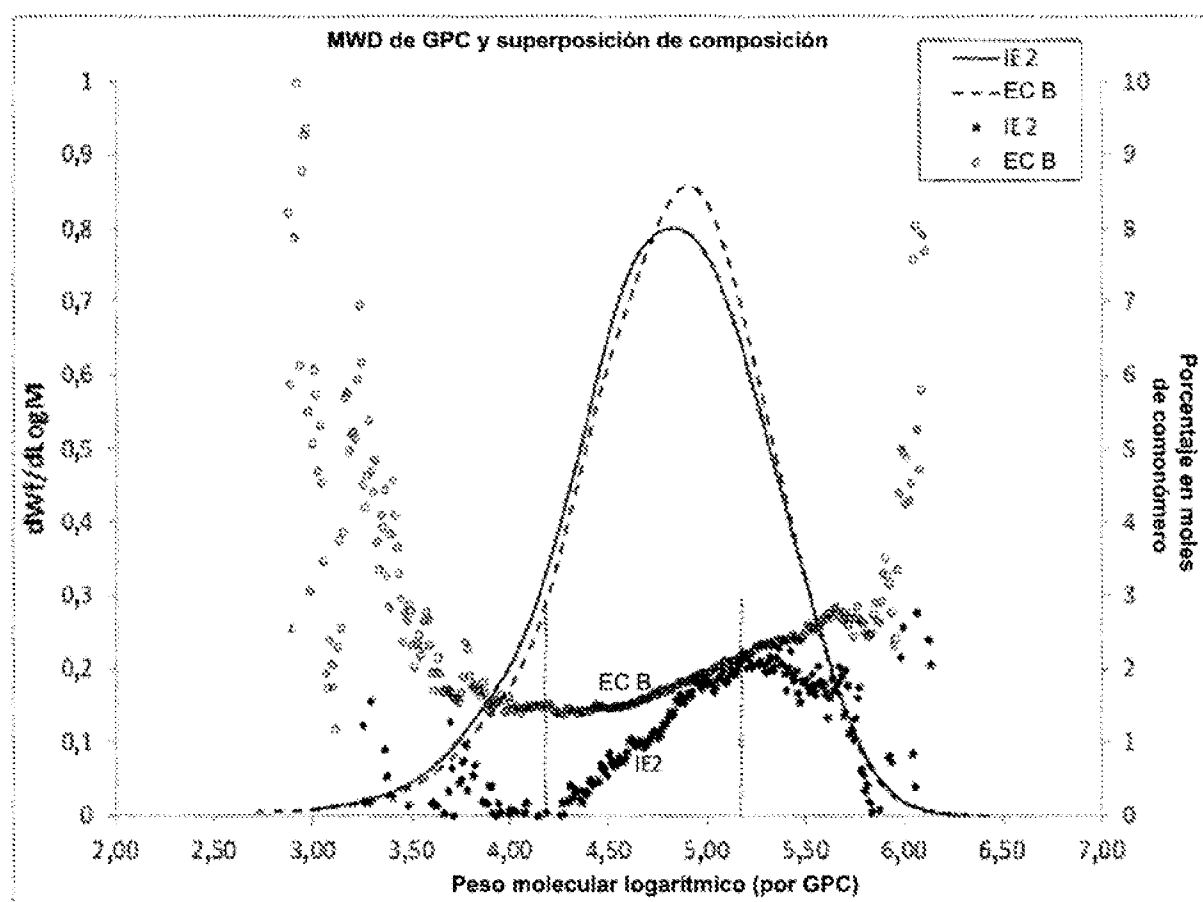


Figura 6

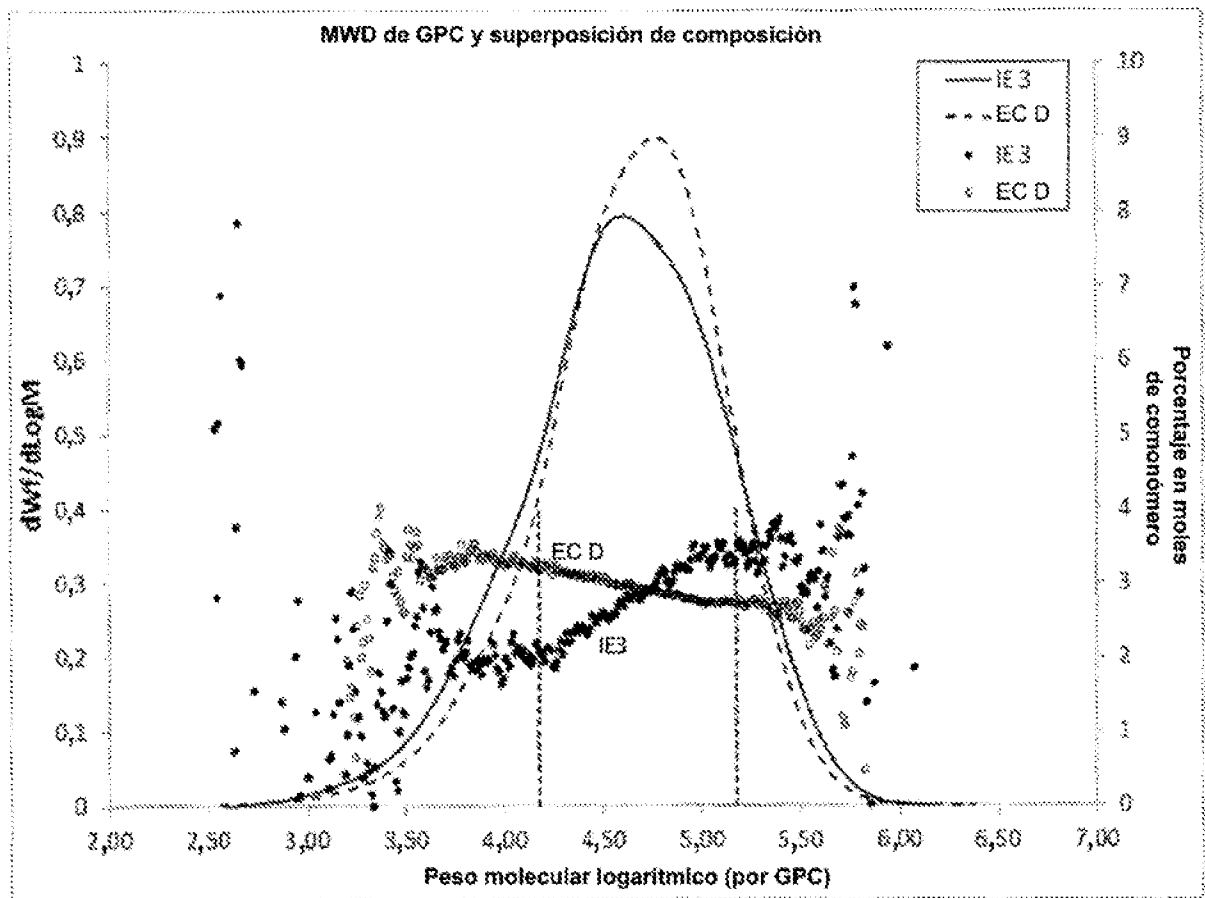


Figura 7