



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 290 159**

⑮ Int. Cl.:

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **01950415 .8**

⑯ Fecha de presentación : **22.06.2001**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1299470**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

⑭ Título: **Mezclas de polietileno de densidad muy baja y polietileno de densidad alta.**

⑩ Prioridad: **22.06.2000 US 213571 P**
25.10.2000 US 243208 P
23.02.2001 US 270802 P
23.03.2001 US 278567 P
23.03.2001 US 278560 P
23.03.2001 US 278315 P

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

⑬ Titular/es: **Univation Technologies, L.L.C.**
5555 San Felipe, Suite 1950
Houston, Texas 77056, US

⑭ Inventor/es: **Farley, James, M.;**
Halle, Richard, H.;
Panagopoulous, George y
Johnson, Jerry, M.

⑭ Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 290 159 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de polietileno de densidad muy baja y polietileno de densidad alta.

5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a mezclas de poliolefinas y a películas producidas a partir de mezclas de poliolefinas. Más específicamente, la presente invención se refiere a mezclas de polietileno de muy baja densidad producidas usando catalizadores de metaceno y polietileno de alta densidad, y a productos, tales como películas, 10 formados a partir de dichas mezclas.

2. Antecedentes

15 Se conocen en la técnica diversos tipos de polietilenos. El polietileno de baja densidad ("LDPE") puede prepararse a alta presión, usando iniciadores de radicales libres, o en procedimientos de fase gaseosa que usan catalizadores Ziegler-Natta o de vanadio, y típicamente tiene una densidad en el intervalo de 0,916-0,940 g/cm³. El LDPE también se conoce como polietileno "ramificado" o "heterogéneamente ramificado" debido a la cantidad relativamente grande de ramificaciones de cadena larga que se extienden desde la cadena polimérica principal. También se conoce el polietileno en el mismo intervalo de densidad, es decir, 0,916 a 0,940 g/cm³, que es lineal y no contiene ramificaciones de cadena 20 larga; este "polietileno de baja densidad lineal" ("LLDPE") puede producirse con catalizadores convencionales Ziegler-Natta o con catalizadores de metaceno. El LDPE de densidad relativamente superior, típicamente en el intervalo de 0,928 a 0,940 g/cm³, algunas veces se denomina polietileno de media densidad ("MDPE"). Los polietilenos que tienen una densidad incluso mayor son los polietilenos de alta densidad ("HDPE"), es decir, polietilenos que tienen 25 densidades mayores que 0,940 g/cm³, y en general se preparan con catalizadores Ziegler-Natta. También se conoce el polietileno de muy baja densidad ("VLDPE"). Los VLDPE pueden elaborarse por una diversidad de procedimientos diferentes, produciendo polímeros con distintas propiedades, pero en general pueden describirse como polietilenos que tienen una densidad inferior a 0,916 g/cm³, típicamente 0,890 a 0,915 g/cm³ o 0,900 a 0,915 g/cm³.

30 Las patentes estadounidenses Nos. 5,272,236 y 5,278,272 describen polietilenos denominados "polímeros de etileno sustancialmente lineales" ("SLEP"). Estos SLEP se caracterizan por tener una cadena polimérica principal sustituida con 0,01 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos a aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos, más preferiblemente entre 0,01 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos y 1 ramificación de cadena larga/1000 carbonos, y especialmente entre 0,05 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos y 1 ramificación de cadena larga/1000 carbonos. Tal como se emplea en la presente memoria y en las patentes estadounidenses Nos. 35 5,272,236 y 5,278,272, un polímero con "ramificación de cadena larga" se define como uno que tiene una longitud de cadena de por lo menos aproximadamente 6 carbonos, por encima de los cuales la longitud no puede distinguirse usando espectroscopia de ¹³C RMN. También se describe que la cadena larga puede ser tan larga como de aproximadamente la misma longitud que la cadena polimérica principal. Tal como se emplea en la presente memoria, el término "lineal" se aplica a un polímero que tiene una cadena principal lineal y no tiene ramificaciones de cadena larga; es decir, un 40 polímero "lineal" es aquel que no tiene las ramificaciones de cadena larga características de un polímero SLEP.

45 La patente estadounidense No. 5382,631 describe mezclas interpoliméricas lineales elaboradas a partir de componentes que tienen distribución de peso molecular estrecha (p. ej., Mw/Mn ≤ 3) y una distribución de la composición estrecha (p. ej., CDBI > 50%). Las mezclas tienen Mw/Mn > 3 y/o CDBI < 50%, y combinaciones de cada una, y pueden ser bimodales con respecto al peso molecular o al peso molecular y/o el contenido de comonómeros. Las mezclas en general están libres de componentes de mezcla que tengan tanto un peso molecular promedio más alto como un contenido de comonómero promedio más bajo que otro componente de la mezcla.

50 **3. Sumario de la invención**

55 En general, la presente invención se refiere a una mezcla polimérica, donde la mezcla incluye un polímero de polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que tiene una densidad inferior a 0,916 g/cm³, y un polietileno de alta densidad (HDPE) que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³. El polímero de VLDPE puede producirse en un procedimiento catalizado con metaceno, preferiblemente un procedimiento catalizado con metaceno en fase gaseosa. Los polímeros de mVLDPE de la presente invención se caracterizan por un conjunto de propiedades únicas, que incluyen una o más de las siguientes: (a) una distribución de composición CDBI de 50 a 85%, alternativamente de 60 a 80% o 55 a 75% o 55% hasta 70% o menos; (b) una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2 a 3, alternativamente de 2,2 a 2,8; (c) una distribución de peso molecular Mz/Mw inferior a 2; y (d) la presencia de dos picos en una medición TREF.

60 En una realización, la presente invención se refiere a una mezcla de polímeros, donde la mezcla incluye un polímero VLDPE producido con metaceno que comprende un copolímero de etileno con un contenido de comonómero de 25% o menos en peso, preferiblemente 20% en peso o menos, y más preferiblemente 15% en peso o menos.

65 En otra realización, la presente invención se refiere a una mezcla de polímeros, donde la mezcla incluye un polímero VLPDE producido con metaceno, preferiblemente un polímero VLDPE producido con metaceno en fase gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y por lo menos una alfaolefina C₃ a C₁₂ y que tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³ y un índice de fusión de 0,1 a 20 g/10 min.

En una realización, la presente invención se refiere a una mezcla de polímeros, donde la mezcla incluye un polímero VLDPE producido con metalloceno en fase gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, o 1-octeno y que tiene una densidad de límites inferiores de 0,890 g/cm³, 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, 0,910 g/cm³ o 0,911 g/cm³ hasta límites superiores de 0,915 g/cm³ o 0,913 g/cm³, un índice de fusión de 5 0,5 a 20 g/10 min, un índice de amplitud de distribución de la composición de 60 a 80% en peso, y una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,2 a 2,8.

En otra realización, una película monocapa comprende una composición de mezcla de polímeros, donde la composición de mezcla de polímeros comprende:

10 (a) un polímero de polietileno de muy baja densidad lineal catalizado con metalloceno que tiene:

- (i) una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³,
- (ii) un índice de amplitud de distribución de la composición de 50 a 85%,
- (iii) una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2,0 a 3,0,
- (iv) una distribución de peso molecular Mz/Mw de menos de 2,0, y
- 20 (v) dos picos en una medición TREF; y

(b) un polímero de polietileno de alta densidad que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³,

25 donde la mezcla polimérica comprende 60% a 95% del polímero de polietileno de muy baja densidad y 40% a 5% del polímero de polietileno de alta densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de alta densidad y el polímero de polietileno de muy baja densidad.

30 En otra realización, la presente invención se refiere a películas monocapa sopladas o fundidas formadas a partir de una mezcla que incluye un polímero mVLDPE y un polímero HDPE.

35 En otra realización, la presente invención se refiere a películas de capas múltiples sopladas o fundidas, en las que por lo menos una capa de la película de múltiples capas está formada por una mezcla que incluye un polímero mVLDPE y un polímero HDPE.

En otras realizaciones, la invención se refiere a artículos que incluyen las películas de la invención, artículos envueltos con las películas de la invención y sustratos revestidos con las películas de la invención.

4. Descripción detallada

4.1 Componente de VLDPE

En por lo menos una realización específica, las mezclas de polímeros incluyen un polímero VLDPE elaborado usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Tal como se emplean en la presente memoria, las expresiones polímero de "polietileno de muy baja densidad" y polímero "VLDPE" se refieren a un polímero de polietileno que tiene una densidad de menos de 0,916 g/cm³. Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "polimerización en fase gaseosa" se refiere a polimerización de polímeros a partir de monómeros en un lecho fluidizado gaseoso. Por ejemplo, los VLDPE de la presente invención pueden elaborarse polimerizando alfaolefinas en presencia de un catalizador de metalloceno bajo condiciones reactivas en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho fluidizado y un medio de fluidización. En una realización preferida, el polímero VLDPE puede elaborarse por polimerización en un solo reactor (en oposición a múltiples reactores). Como se analiza en mayor detalle a continuación, pueden emplearse una diversidad de procedimientos de polimerización en fase gaseosa. Por ejemplo, la polimerización se puede llevar a cabo en un modo no condensado o "seco", en un modo condensado o en un modo "súper-condensado". En una realización específica, el líquido en el medio de fluidización puede mantenerse a un nivel mayor que 2 por ciento en peso en base al peso total del medio de fluidización.

El material que sale del reactor incluye un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), que tiene una densidad dentro de los intervalos descritos en la presente memoria, p. ej., una densidad de 0,890 a 0,915, más estrechamente una densidad de 0,910 a 0,915, y una corriente que comprende gases monoméricos sin reacción. Después de la polimerización, se recupera el polímero. En determinadas realizaciones, la corriente puede comprimirse y enfriarse, y mezclarse con componentes de alimentación, tras lo cual una fase gaseosa y una fase líquida retornan entonces al reactor. En un aspecto preferido, los VLDPE de la invención son copolímeros, elaborados a partir de monómeros de etileno junto con por lo menos un comonómero, p. ej., hexeno u octeno. Los polímeros que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también se incluyen dentro del término "copolímero" según la presente memoria. Por ejemplo, 60 se pueden elaborar terpolímeros VLDPE usando monómero de etileno junto con dos cualquiera de buteno, hexeno y octeno. Para una realización del polímero VLDPE que comprende un copolímero de etileno/buteno, la relación molar de buteno a etileno deberá estar entre 0,015 y 0,035, preferiblemente entre 0,020 y 0,030. Para una realización del

polímero VLDPE que comprende un copolímero de etileno/hexeno, la relación molar de hexeno a etileno deberá estar entre 0,015 y 0,035, preferiblemente entre 0,020 y 0,030. Para una realización del polímero VLDPE que comprende un copolímero etileno/octeno, la relación molar de octeno a etileno deberá estar entre 0,015 y 0,035, preferiblemente entre 0,020 y 0,030.

5 Los comonómeros que son útiles en general para elaborar los copolímeros VLDPE incluyen α -olefinas, tales como α -olefinas C₃-C₁₂ y preferiblemente α -olefinas C₃-C₁₂. El comonómero de α -olefina puede ser lineal o ramificado y, si se desea, se pueden emplear dos o más comonómeros. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen α -olefinas C₃-C₁₂ lineales y α -olefinas que tienen una o más ramificaciones alquilo C₁-C₃, o un grupo arilo. Los ejemplos 10 específicos incluyen propileno; 1-buteno, 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno con uno o más metilo, etilo o propilo; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno. Se ha de apreciar que la lista de comonómeros anteriormente expuesta es solo ilustrativa y no está destinada a ser limitativa. Los 15 comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Si bien en general no se prefieren, otros comonómeros útiles incluyen vinilo polar, dienos conjugados y no conjugados, monómeros de acetileno y aldehído, que pueden incluirse en cantidades menores en las composiciones de 20 terpolímeros. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros preferiblemente son diolefinas hidrocarbonadas de cadena recta o alquenos sustituidos con cicloalquenilo, que tienen 6 a 15 átomos de carbono. Los dienos no conjugados adecuados incluyen, por ejemplo: (a) dienos acíclicos de cadena recta, tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclo-octadieno y 1,7-ciclo-25 dodecadieno; (d) dienos de anillo puente y condensado alicíclicos de anillos múltiples, tales como tetrahidroindeno; norboradieno; metil-tetrahidroindeno; diciclopentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquenilo, alquildeneno, cicloalquenilo y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalquenilo, tales como vinil ciclohexeno, alil ciclohexeno, vinil 30 cicloocteno, 4-vinil ciclohexeno, alil ciclodeceno y vinil ciclododeceno. De los dienos no conjugados típicamente utilizados, los dienos preferidos son diciclopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etyliden-2-norborneno y tetraciclo-(A-11,12)-5,8-dodeceno. Las diolefinas particularmente preferidas son 5-etyliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, diciclopentadieno (DCPD), norborneno y 5-vinil-2-norborneno (VNB). Se ha de observar que en toda la descripción, las expresiones "dieno no conjugado" y "dieno" se utilizan en forma intercambiable.

35 Se ha de apreciar que la cantidad de comonómero utilizada dependerá de la densidad deseada del polímero de VLDPE y de los comonómeros específicos seleccionados. En general, el comonómero puede estar presente en una cantidad de 25% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos y más preferiblemente 15% en peso o menos. En una realización, el comonómero puede estar presente en una cantidad de 5% en peso o más. Para un comonómero 40 determinado, la densidad del polímero VLDPE producida a partir de allí disminuye a medida que aumenta el contenido de comonómero. La persona con experiencia en la técnica puede determinar fácilmente el contenido de comonómero apropiado para producir un polímero VLDPE que tiene una densidad deseada.

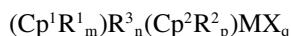
45 Los catalizadores de metalloceno son una característica importante de la presente invención. Para los fines de la presente memoria de patente y las reivindicaciones, un "catalizador de metalloceno" se define como por lo menos un componente de un catalizador de metalloceno que contiene uno o más restos ciclopentadienilo en combinación con un metal de transición. Los sistemas de los catalizadores activos deben incluir no solamente metalloceno sino también un activador, tal como un alumoxano o su derivado (preferiblemente MAO), un activador ionizante, un ácido de Lewis o su combinación. El sistema catalizador preferiblemente está soportado en un vehículo, típicamente un cloruro 50 u óxido inorgánico, o un material resinoso tal como polietileno. Preferiblemente, el sistema catalizador incluye un componente de metalloceno con un solo componente o con múltiples componentes de ciclopentadienilo que se hace reaccionar bien con un componente de metal alquilo o alcoxi o un componente de un compuesto iónico. Estos catalizadores pueden incluir composiciones con precursores parcial y/o totalmente activados. Los catalizadores pueden modificarse por prepolymerización o encapsulación. Los metallocenos específicos y los sistemas catalizadores útiles para practicar la invención se describen en el documento WO 96/11961 (solicitud internacional No. PCT/US95/12789) y en el documento WO 96/11960 (solicitud internacional No. PCT/US95/12737). Otros ejemplos no limitativos de catalizadores de metalloceno y sistemas catalizadores se analizan en las patentes estadounidenses Nos. 4,808,561, 5,017,714, 5,055,438, 5,064,802, 5,124,418, 5,153,157 y 5,324,800. Incluso otros complejos organometálicos y/o sistemas catalizadores se describen en Organometallics, 1999, 2046; publicaciones PCT WO 96/23010, WO 99/14250, 55 WO 98/50392, WO 98/41529, WO 98/40420, WO 98/40374, WO 98/47933; y publicaciones europeas EP 0 881 233 y EP 0 890 581.

60 Los términos "metalloceno" y "preursor de catalizador de metalloceno", tal como se emplean en la presente memoria, significan compuestos que tienen un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6 (M), con un ligando o ligandos de ciclopentadienilo (Cp) que pueden estar sustituidos, por lo menos por un derivado no ciclopentadienilo (X), y un ligando que contiene cero o un heteroátomo (Y), estando los ligandos coordinados a M y correspondiendo en número a su valencia. Los precursores de catalizadores de metalloceno en general requieren la activación con un co-catalizador adecuado (denominado "activador"), con el fin de producir un "catalizador de metalloceno activo", es decir, un

ES 2 290 159 T3

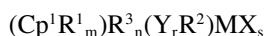
complejo organometálico con un sitio de coordinación vacante que puede coordinar, insertar y polimerizar olefinas. El precursor del catalizador de metalloceno es preferiblemente uno o una mezcla de compuestos de metalloceno de uno o ambos de los siguientes tipos:

- 5 Complejos de ciclopentandienilo (Cp) que tienen dos sistemas de anillos Cp para los ligandos. Los ligandos Cp forman un complejo sándwich con el metal y pueden estar libres para rotar (sin puente) o encerrados en una configuración rígida a través de un grupo puente. Los ligando de anillo Cp pueden ser similares o diferentes, no sustituidos, sustituidos o sus derivados, como un sistema de anillos heterocíclicos que puede estar sustituido, y las sustituciones puede condensarse para formar otros sistemas de anillos saturados o insaturados tales como sistemas de anillos tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. Estos complejos de ciclopentadienilo tienen la fórmula general



- 15 en la que: Cp¹ y Cp² son anillos ciclopentadienilo iguales o diferentes; R¹ y R² son cada uno, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo o un grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; m es 0 a 5; p es 0 a 5; dos sustituyentes R¹ y/o R² en átomos de carbono adyacentes del anillo ciclopentadienilo asociado se pueden unir entre sí para formar un anillo que contiene entre 4 y aproximadamente 20 átomos de carbono; R³ es un grupo puente; n es el número de átomos en la cadena directa entre los dos ligandos y es 0 a 8, preferiblemente 0 a 3; M es un metal de transición que tiene una valencia de 3 a 6, preferiblemente del grupo 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto; cada X es un ligando no ciclopentadienilo y es, independientemente, un hidrógeno, un halógeno o un grupo hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; y q es igual a la valencia de M menos 2.

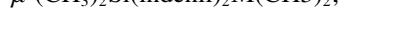
- 20 Complejos monociclopentadienilo que tienen solamente un sistema de anillos Cp como ligando. El ligando Cp forma un complejo mitad intercalado con el metal y puede estar libre para rotar (sin puente) o encerrado en una configuración rígida a través de un grupo puenteado en un ligando que contiene heteroátomos. El ligando de anillo Cp puede no ser sustituido, sustituido o su derivado tal como un sistema de anillos heterocíclicos que puede estar sustituido, y las sustituciones pueden estar condensadas para formar otros sistemas de anillos saturados o insaturados tales como sistemas de anillos tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. El heteroátomo que contiene ligando está unido al metal y opcionalmente al ligando Cp a través del grupo puente. El heteroátomo por sí mismo es un átomo con un número de coordinación de tres del Grupo 15 o un número de coordinación de dos del grupo 16 de la tabla periódica de los elementos. Estos complejos mono-ciclopentadienilo tienen la fórmula general



- 35 en la que: cada R¹ es independientemente un halógeno o un grupo hidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, “m” es 0 a 5, y dos sustituyentes R¹ en átomos de carbono adyacentes del anillo ciclopentadienilo asociados pueden unirse entre sí para formar un anillo que contiene entre 4 y aproximadamente 20 átomos de carbono; R³ es un grupo puente; “n” es 0 a 3; M es un metal de transición que tiene una valencia de 3 a 6, preferiblemente del grupo 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto; Y es un grupo que contiene heteroátomos en donde el heteroátomo es un elemento con un número de coordinación de tres del Grupo 15 o un número de coordinación de dos del grupo 16, preferiblemente nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre; R² se selecciona de un grupo que consiste en radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀, radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀ sustituidos, en donde uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan con un átomo de halógeno, y cuando Y es tres coordinado y sin puente, puede haber dos grupos R² en Y, cada uno un radical independientemente seleccionado del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀ radicales hidrocarbonados C₁ a C₂₀ sustituidos, donde uno o más átomos de hidrógeno se reemplazan con un átomo de halógeno, y cada X es un ligando no ciclopentadienilo y es, independientemente, un grupo hidrógeno, halógeno o hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, organometaloide sustituido con hidrocarbilo, organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo u organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, “s” es igual a la valencia de M menos 2.

- 55 Los ejemplos de metallocenos biciclopentadienilo del tipo descrito en el grupo (1) anteriormente descrito para producir los polímeros m-VLDPE de la invención se describen en las patentes estadounidenses Nos. 5,324,800; 5,198,401; 5,278,119; 5,387,568; 5,120,867; 5,017,714; 4,871,705; 4,542,199; 4,752,597; 5,132,262; 5,391,629; 5,243,001; 5,278,264; 5,296,434; y 5,304,614.

- 60 Los ejemplos ilustrativos, aunque no limitativos, de metallocenos de bisciclopentadienilo del tipo anteriormente descrito en el grupo (1) adecuados son los isómeros racémicos de:



μ -(CH₃)₂Si(tetrahidroindenil)₂M(CH₃)₂;

μ -(CH₃)₂Si(indenil)₂M(CH₂CH₃)₂; y

5 μ -(C₆H₅)₂C(indenil)₂M(CH₃)₂;

donde M es Zr o Hf.

10 Los ejemplos de metalocenos de ciclopentadieno no asimétricos del tipo descrito anteriormente en el grupo (1) se describen en las patentes estadounidenses Nos. 4,892,851; 5,334,677; 5,416,228; y 5,449,651; y en la publicación J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255.

15 Los ejemplos ilustrativos, si bien no limitativos, de metalocenos ciclopentadienilo asimétricos preferidos del tipo anteriormente descrito en el grupo (1) son:

15 μ -(C₆H₅)₂C(ciclopentadienil)(fluorenil)M(R)₂;

20 μ -(C₆H₅)₂C(3-metilciclopentadienil)(fluorenil)M(R)₂;

25 μ -(CH₃)₂C(ciclopentadienil)(fluorenil)M(R)₂;

μ -(C₆H₅)₂C(ciclopentadienil)(2-metilindenil)M(CH₃)₂;

30 μ -(C₆H₅)₂C(3-metilciclopentadienil)(2-metilindenil)M(Cl)₂;

35 μ -(C₆H₅)₂C(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)M(R)₂; y

μ -(CH₃)₂C(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)M(R)₂;

40 donde M es Zr o Hf, y R es Cl o CH₃.

Los ejemplos de metalocenos de monociclopentadienilo adecuados descritos anteriormente en el grupo (2) se describen en las patentes estadounidenses Nos. 5,026,798; 5,057,475; 5,350,723; 5,264,405; 5,055,438; y en el documento WO 96/002244.

45 Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de metalocenos de monociclopentadienilo preferidos del tipo descrito anteriormente en el grupo (2) son:

40 μ -(CH₃)₂Si(ciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂;

45 μ -(CH₃)₂Si(3-tercbutilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂;

50 μ -(CH₂(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂;

55 μ -(CH₃)₂Si(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂;

60 μ -(CH₃)₂C(tetrametilciclopentadienil)(1-adamantilamido)M(R)₂;

65 μ -(CH₃)₂Si(tetrametilciclopentadienil)(1-tercbutilamido)M(R)₂;

μ -(CH₃)₂Si(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)₂; y

70 μ -(C₆H₅)₂C(tetrametilciclopentadienil)(1-ciclododecilamido)M(R)₂;

75 donde M es Ti, Zr o Hf, y R es Cl o CH₃.

80 Otros complejos organometálicos que son catalizadores útiles para los polímeros VLDPE descritos en la presente memoria son aquellos con sistemas de ligandos diimida, tales como los descritos en el documento WO 96/23010. Otras referencias que describen complejos organometálicos adecuados incluyen Organometallics, 1999,2046; publicaciones PCT WO 99/14250, WO 98/50392, WO 98/41529, WO 98/40420, WO 98/40374, WO 98/47933; y publicaciones europeas EP 0 881 233 y EP 0 890 581.

85 Los compuestos de metaloceno y/u otros complejos organometálicos se ponen en contacto con un activador para producir un catalizador activo. Una clase de activadores consiste en aniones no coordinantes, donde la expresión "anión no coordinante" (NCA) significa un anión que bien no se coordina con el catión del metal de transición o que está solamente coordinado débilmente con el catión de metal de transición, permaneciendo de este modo lo suficientemente

ES 2 290 159 T3

lábil como para desplazarse mediante una base de Lewis neutra. Los aniones no coordinantes "compatibles" son aquellos que no se degradan hasta neutralidad cuando se descompone el complejo inicialmente formado. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión como para causar que forme un compuesto neutro de metaloceno de cuatro coordenadas y un producto secundario neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles

5 de acuerdo con la presente invención son aquellos que son compatibles, que estabilizan el catión de metaloceno en el sentido de balancear su carga catiónica en un estado +1, y que incluso retienen una labilidad suficiente como para permitir el desplazamiento mediante un monómero etilénica o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. A su vez, los aniones útiles en la presente invención serán grandes o voluminosos en el sentido de que tienen un tamaño 10 molecular suficiente para inhibir en gran medida o prevenir la neutralización del catión de metaloceno mediante bases de Lewis distintas de los monómeros polimerizables que pueden estar presentes en el procedimiento de polimerización. Típicamente, el anión tendrá un tamaño molecular mayor o igual a aproximadamente 4 angstroms.

Un método adicional para elaborar catalizadores de metaloceno usa precursores aniónicos ionizantes que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero que forman el catión y el anión tras ionizar la reacción con los compuestos 15 de metaloceno. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil) boro actúa para abstraer un ligando alquilo, hidruro o sililo del compuesto de metaloceno para producir un catión de metaloceno y un anión no coordinante estabilizador; véase, el documento EP-A-0 427 697 y EP-A-0 520 732. Los catalizadores de metaloceno para polimerización de adición pueden prepararse por oxidación de los centros metálicos de los compuestos del metal de transición por precursores aniónicos que contienen grupos oxidantes metálicos junto con los grupos aniónicos; véase el documento EP-A-0 495 375.

20 Los ejemplos de activadores adecuados capaces de cationización iónica de los compuestos de metaloceno de la invención, y la estabilización consecuente con un anión no coordinante resultante, incluyen:

sales de amonio sustituidas con trialquilo, tales como:

25 trietilamonio tetrafenilborato;
tripropilamonio tetrafenilborato;
30 tri(n-butil)amonio tetrafenilborato;
trimetilamonio tetrakis(p-tolil)borato;
35 trimetilamonio tetrakis(o-tolil)borato;
tributilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato;
40 tripropilamonio tetrakis(o,p-dimetilfenil)borato;
tributilamonio tetrakis(m,m-dimetilfenil)borato;
45 tributilamonio tetrakis(p-trifluorometilfenil)borato;
tributilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato; y
tri(n-butil)amoniotetrakis(o-tolil)borato;

sales de N,N-dialquil anilino tales como:

50 N,N-dimetilanilino tetrakis(pentafluorofenil)borato;
N,N-dimetilanilino tetrakis(heptafluoronaftil)borato;
55 N,N-dimetilanilino tetrakis(perfluoro-4-bifenil)borato;
N,N-dimetilanilino tetrafenilborato;
60 N,N-dietilanilino tetrafenilborato; y
N,N-2,4,6-pentametilanilino tetrafenilborato;

sales de dialquil amonio tales como:

65 di-(isopropil)amonio tetrakis(pentafluorofenil)borato; y
diciclohexilamonio tetrafenilborato; y

sales de triaryl fosfonio tales como:

trifenilfosfonio tetrafenilborato;

5 tri(metilfenil)fosfonio tetrafenilborato; y

tri(dimetilfenil)fosfonio tetrafenilborato.

10 Otros ejemplos de precursores aniónicos adecuados incluyen aquellos que incorporan un ión de carbonio estable, y un anión no coordinante compatible. Éstos incluyen:

tropilio tetrakis(pentafluorofenil)borato;

15 trifenilmetilio tetrakis(pentafluorofenil)borato;

benceno(diazonio)tetrakis(pentafluorofenil)borato;

20 tropilio feniltris(pentafluorofenil)borato;

trifenilmetiliofenil-(trispentafluorofenil)borato;

benceno(diazonio)fenil-tris(pentafluorofenil)borato;

25 tropilio tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato;

trifenilmetilio tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato;

30 benceno(diazonio)tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato;

tropilio tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato;

benceno(diazonio)tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato;

35 tropilio tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato;

trifenilmetilio tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato;

40 benceno(diazonio)tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato;

tropilio tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato;

trifenilmetilio tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato;

45 benceno(diazonio)tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato;

tropilio tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato;

50 trifenilmetilio tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato; y

benceno(diazonio)tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato.

55 Si los ligandos metálicos incluyen restos haluro, por ejemplo, (dicloruro de metil-fenil) silileno(tetra-metil-ciclopentadienil)(terc-butil-amido)zirconio), que no son capaces de ionizar la abstracción bajo condiciones estándar, se pueden convertir por reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros de litio o aluminio, o alquilos, alquilalumoxanos, reactivos de Grignard. Véanse los documentos EP-A-0 500 944, EP-A1-0 570 982 y EP-A1-0 612 768 para procedimientos que describen la reacción de compuestos de alquil aluminio con compuestos de metalloceno sustituidos con dihaluro antes o con la adición de compuestos aniónicos activadores. Por ejemplo, un compuesto de aluminio - alquilo puede mezclarse con el metalloceno antes de su introducción al recipiente de reacción. Dado que el alquil aluminio es también adecuado como depurador (como se describe a continuación), su uso en exceso de lo normalmente requerido estequiométricamente para alquilación del metalloceno permitirá su adición al disolvente de reacción con el compuesto de metalloceno. Normalmente, el alumoxano no se añadiría con el metalloceno, como para evitar la activación prematura, pero podría añadirse directamente al recipiente de reacción en presencia de monómeros polimerizables cuando cumpla las funciones de depurador y activador de alquilación simultáneamente.

Los alquilalumoxanos son además adecuados como activadores del catalizador, particularmente para aquellos metallocenos que tienen ligandos de haluro. Un alumoxano útil como activador del catalizador típicamente es un compuesto de aluminio oligomérico representado por la fórmula general $(R-Al-O)_n$, que es un compuesto cíclico, o $R(R-Al-O)_n AlR_2$, que es un compuesto lineal. En estas fórmulas, cada R o R_2 es un radical alquilo C_1 a C_5 , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, y " n " es un número entero entre 1 y aproximadamente 50. Lo que más se prefiere es que R sea metilo y " n " sea por lo menos 4, es decir, metilalumoxano (MAO). Los alumoxanos pueden prepararse mediante diversos procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, un aluminio alquilo puede tratarse con agua disuelto en un disolvente orgánico inerte, o puede ponerse en contacto con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado en un disolvente orgánico inerte, para producir un alumoxano. En general, como sea que se prepare, la reacción de un aluminio - alquilo con una cantidad limitada de agua produce una mezcla de las especies lineales y cíclicas del alumoxano.

Opcionalmente, también se utiliza un compuesto depurador. La expresión "compuesto depurador", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a aquellos compuestos eficaces para eliminar las impurezas polares del disolvente de reacción. Dichas impurezas pueden introducirse en forma inadvertida con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, particularmente con alimentación de disolvente, monómero y comonómero, y pueden afectar adversamente la actividad y estabilidad del catalizador, disminuyendo o incluso eliminando la actividad catalítica, particularmente cuando el par de aniones no coordinantes de cationes de metalloceno es el sistema catalizador. Las impurezas polares, o contaminadores del catalizador, incluyen agua, oxígeno, hidrocarburos oxigenados, impurezas metálicas. Preferiblemente, se toman medidas antes de la provisión de dichas impurezas al recipiente de reacción, por ejemplo, tratamiento químico o técnicas de separación cautelosa después o durante la síntesis o preparación de los distintos componentes, pero normalmente se requerirán algunas cantidades menores de compuesto depurador en el procedimiento de polimerización propiamente dicho. Típicamente, el compuesto depurador será un compuesto organometálico tal como los compuestos organometálicos del Grupo 13 de las patentes estadounidenses Nos. 5,153,157 y 5,241,025; EP-A-0 426 638; WO-A-91/09882; WO-A-94/03506; y WO-A-93/14132. Los compuestos ilustrativos incluyen trietil aluminio, trietil borano, tri-isobutil aluminio, isobutil aluminumoxano, y se prefieren aquellos que tienen sustituyentes voluminosos covalentemente unidos al centro metálico o metaloide para minimizar la interacción adversa con el catalizador activo.

El material que abandona el reactor incluye el polímero VLDPE y una corriente que contiene gases monoméricos sin reacción. Después de la polimerización, el polímero se recupera. En determinadas realizaciones, la corriente puede comprimirse y enfriarse, y mezclarse con componentes de alimentación, tras lo cual una fase gaseosa y una fase líquida vuelven luego al reactor.

En general, al llevar a cabo los procedimientos de polimerización en fase gaseosa descritos en la presente memoria, la temperatura del reactor puede estar en el intervalo de 50°C a 110°C, algunas veces más alta. No obstante, la temperatura del reactor no debería exceder el punto de fusión del VLDPE que se esté formando. Una temperatura del reactor ilustrativa es aproximadamente 80°C. La presión del reactor deberá ser de 100 a 1000 psig, preferiblemente 150 a 600 psig, más preferiblemente de 200 a 500 psig y más preferiblemente de 250 a 400 psig.

Preferiblemente, el procedimiento funciona en un ciclo continuo. Se describirá ahora una realización no limitativa específica del procedimiento de polimerización en fase gaseosa que funciona en un ciclo continuo, entendiéndose que también se pueden emplear otras formas de polimerización de gases.

Una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se pasa continuamente a través del lecho fluidizado bajo condiciones reactivas en presencia de un catalizador de metalloceno. Esta corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se vuelve a reciclar al reactor. Simultáneamente, un producto polimérico puede retirarse del reactor y se añade un monómero o monómeros nuevos para reemplazar el o los monómeros reaccionados. En una parte del ciclo, en un reactor, una corriente gaseosa de ciclado se calienta por el calor de la polimerización. Este calor se elimina en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. El calor generado por la reacción puede eliminarse con el fin de mantener la temperatura de la corriente gaseosa dentro del reactor a una temperatura inferior a la temperatura de degradación del polímero y el catalizador. Además, a menudo es conveniente prevenir la aglomeración o formación de pedacitos muy pequeños de polímero que no pueden eliminarse como producto. Esto puede lograrse en una diversidad de formas reconocidas en la técnica, p. ej., a través del control de la temperatura de la corriente gaseosa en el lecho de reacción hasta una temperatura inferior a la temperatura de fusión o adhesión de las partículas poliméricas producidas durante la reacción de polimerización.

Se deberá eliminar el calor, ya que la cantidad de polímero producido en el procedimiento de polimerización de lecho fluidizado en general se relaciona con la cantidad de calor que se puede retirar de una zona de reacción en un lecho fluidizado dentro del reactor. Durante el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, el calor puede eliminarse de la corriente de reciclado gaseosa enfriando la corriente fuera del reactor. La velocidad de la corriente de reciclado gaseosa en un procedimiento de lecho fluidizado deberá ser suficiente para mantener el lecho fluidizado en un estado fluidizado. En determinados reactores de lecho fluidizado convencionales, la cantidad de fluido circulado para eliminar el calor de la polimerización es a menudo mayor que la cantidad de fluido requerida para soportar el lecho fluidizado y para mezclado adecuado de los sólidos en el lecho fluidizado. No obstante, para prevenir el aprisionamiento excesivo de sólidos en una corriente gaseosa retirada del lecho fluidizado, deberá regularse la velocidad de la corriente gaseosa.

ES 2 290 159 T3

La corriente de reciclado puede enfriarse hasta una temperatura inferior al punto de rocío, produciendo la condensación de una porción de la corriente de reciclado, según se describe en las patentes estadounidenses No. 4,543,399 y. No. 4,588,790. Como se exponen en esas patentes, la corriente resultante que contiene líquido atrapado debe retornar al reactor sin la aglomeración y/o obturación ya mencionadas que pueden ocurrir cuando se introduce un líquido

5 durante el procedimiento de polimerización de lecho fluidizado. Para los fines de esta patente, esta introducción intencional de un líquido a una corriente de reciclado o reactor durante el procedimiento se denomina operación en "modo condensado" del procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Como lo describen las patentes anteriormente mencionadas, cuando la temperatura de una corriente de reciclado se disminuye hasta un punto debajo de su punto de rocío en una operación en "modo condensado", es posible un incremento en la producción de polímero, según lo

10 comparado con la producción en un modo "no condensante" o "seco" debido a una mayor capacidad de enfriamiento. Además, se puede lograr un aumento sustancial en el rendimiento horario en gramos/centímetro cúbico, la cantidad de producción de polímero en un volumen de reactor determinado, operando en "modo condensado" con poco o ningún cambio en las propiedades del producto. Además, en ciertas operaciones en "modo condensado", la fase líquida de la mezcla de corriente bifásica gaseosa/líquida permanece atrapada o suspendida en la fase gaseosa de la mezcla. El

15 enfriamiento de la corriente de reciclado para producir esta mezcla bifásica resulta en un equilibrio líquido/vapor. La vaporización del líquido ocurre cuando se añade calor o se reduce la presión. El aumento en los rendimientos horarios en gramos/centímetro cúbico es consecuencia de este aumento en la capacidad de enfriamiento de la corriente de reciclado, que a su vez, se debe tanto a la mayor temperatura diferencial entre la corriente de reciclado entrante como a la temperatura del lecho fluidizado y a la vaporización del líquido condensado atrapado en la corriente de reciclado. En

20 una realización específica no limitativa del procedimiento descrito en la presente memoria para elaborar VLDPE con mejor tenacidad, se utiliza un "modo condensado" de operación.

Al hacer operar el procedimiento de polimerización en fase gaseosa para obtener los VLDPE de la invención, la cantidad de polímero y catalizador, la temperatura de operación del reactor, la relación de comonómero(s) a monómero y la relación de hidrógeno a monómero deben determinarse de antemano, de modo poder lograr la densidad y el índice de fusión deseados.

Si bien se pueden emplear una diversidad de procedimientos de polimerización gaseosa para elaborar las poliolefinas de la presente invención, incluyendo el modo "no condensado" o "seco", se prefiere usar uno cualquiera de una diversidad de procedimientos en "modo condensado", incluyendo los procedimientos en modo condensado descritos en las patentes anteriormente mencionadas, como también procedimientos de polimerización gaseosa en "modo condensado" mejorados, tales como los descritos en Griffin *et al.*, patente estadounidense No. 5,462,999 y patente estadounidense No. 5,405,922. Otros tipos de procedimientos en modo condensado son también aplicables, incluyendo los llamados procedimientos "supercondensados", como se analiza en las patentes Nos. 5,352,749 y 5,436,304.

35 Los "fluidos condensables" que pueden utilizarse en una de las operaciones de polimerización en fase gaseosa en modo condensado pueden incluir hidrocarburos saturados o insaturados. Los ejemplos de fluidos condensables inertes adecuados son hidrocarburos líquidos fácilmente volátiles, que pueden seleccionarse a partir de hidrocarburos saturados que contienen entre 2 y 8 átomos de carbono. Algunos hidrocarburos saturados adecuados son propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano y otros hidrocarburos C6 saturados, n-heptano, n-octano y otros hidrocarburos saturados C7 y C8 o sus mezclas. Los hidrocarburos condensables inertes preferidos son hidrocarburos saturados C4 y C6. Los fluidos condensables pueden también incluir comonómeros condensables polimerizables tales como olefinas, alfa-olefinas, diolefinas, diolefinas que contienen por lo menos una alfaolefina o sus mezclas, incluyendo algunos de los monómeros anteriormente mencionados que pueden incorporarse parcial o totalmente al producto polimérico.

50 En cualquiera de los procedimientos de polimerización en fase gaseosa descritos en la presente memoria, incluyendo aquellos de las patentes a las que se hace referencia en la presente memoria, los monómeros sin reacción en la corriente de producto pueden reciclarse. Preferiblemente, para elaborar los VLDPE de la invención con la densidad deseada, la composición de la corriente de reciclado debe controlarse cuidadosamente de modo que se mantenga la relación de comonómeros adecuada, tal como se analizó anteriormente.

55 La densidad del polietileno que tiene las propiedades mejoradas de la presente invención está en el intervalo de los límites inferiores de 0,890 g/cm³, 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, 0,910 g/cm³ o 0,911 g/cm³ hasta los límites superiores de 0,915 g/cm³ o 0,913 g/cm³.

60 El polímero VLDPE se caracteriza también por un índice de fusión (MI) entre 0,5 y 20 g/10 min (dg/min), según lo medido de acuerdo con la ASTM-1238, condición E. En una o más realizaciones específicas, los límites inferiores alternativos, para el índice de fusión incluyen 0,7 y 1,0 g/10 min, y los límites superiores alternativos para el índice de fusión incluyen 5, 10, 12 y 15 g/10 min, estando el índice de fusión en el intervalo de cualquier límite inferior a cualquier límite superior dentro del alcance de la invención. Preferiblemente, el polímero VLDPE tiene un índice de fusión de por lo menos 5 g/10 min.

65 Los polímeros VLDPE de metaceno en fase gaseosa preferidos pueden además caracterizarse por una distribución de la composición estrecha. Como conocen los expertos en la técnica, la distribución de la composición de un copolímero se relaciona con la uniformidad de distribución del comonómero entre las moléculas del polímero. Se sabe que los catalizadores de metaceno incorporan comonómero muy uniformemente entre las moléculas de polímero que producen. Por lo tanto, los copolímeros producidos a partir de un sistema catalizador que tiene un solo componente de

5 metaloceno tienen una distribución de la composición muy estrecha, en el sentido que la mayor parte de las moléculas de polímero tendrán aproximadamente el mismo contenido de comonómero, y dentro de cada molécula, el comonómero se distribuirá en forma aleatoria. En cambio, los catalizadores Ziegler-Natta convencionales en general producen copolímeros que tienen una distribución de la composición considerablemente más amplia, variando la inclusión de comonómero ampliamente entre las moléculas de polímero.

10 Una medida de la distribución de la composición es el “Índice de Amplitud de Distribución de la Composición” Composition Distribution Breadth Index o “CDBI”). La definición de Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI), y el método para determinar el CDBI, se pueden hallar en la patente estadounidense No. 5,206,075 y en la publicación PCT WO 93/03093. A partir de la curva de distribución de la composición frente a la fracción de peso, se determina el CDBI estableciendo el porcentaje en peso de una muestra que tiene un contenido de comonómero dentro de 50% del contenido de comonómero de la mediana en cada lado de la mediana. El CDBI de un copolímero se determina fácilmente utilizando técnicas conocidas para aislar fracciones individuales de una muestra del copolímero. 15 Una de dichas técnicas es el Fraccionamiento por Elución con Aumento de Temperatura (Temperature Rising Elution Fractionation o TREF), como se describe en Wild, *et al.*, *J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed.*, vol. 20, p. 441 (1982).

20 Para determinar el CDBI, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para el copolímero. Esto se puede lograr usando los datos adquiridos a partir de la técnica TREF anteriormente descrita. Esta curva de distribución de la solubilidad es un trazado de la fracción de peso del copolímero que se solubiliza como una función de la temperatura. Esto se transforma a una curva de distribución de la composición frente a la fracción de peso. Para los fines de 25 simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución, se supone que todas las fracciones tienen un $M_n \geq 15.000$, donde M_n es el número promedio de peso molecular de la fracción. Cualquier fracción de bajo peso en general representa una porción trivial de los polímeros VLDPE. El resto de esta descripción y las reivindicaciones anejas mantienen esta convención de suponer que todas las fracciones tienen ≥ 15.000 en la medición CDBI.

30 Los polímeros VLDPE pueden también caracterizarse por una distribución de peso molecular (MWD). La distribución de peso molecular (MWD) es una medida del intervalo de pesos moleculares dentro de una muestra de polímero determinada. Se sabe bien que la amplitud de la MWD puede caracterizarse por relaciones de diversos promedios de peso molecular, como la relación de peso del peso molecular promedio al peso molecular promedio en número, M_w/M_n , o la relación del peso molecular promedio Z al peso molecular promedio en peso, M_z/M_w .

35 Mz, Mw y Mn pueden medirse utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Esta técnica utiliza un instrumento que contiene columnas llenas con esferas porosas, un disolvente de elución y un detector con el fin de separar las moléculas de polímero de diferentes tamaños. En una medición típica, el instrumento GPC utilizado es un cromatógrafo Waters equipado con columnas de gel ultrastyro, que funciona a 145°C. El disolvente de elución utilizado es triclorobenceno. Las columnas se calibran usando dieciséis patrones de poliestireno de pesos moleculares precisamente conocidos. Una correlación del volumen de retención de poliestireno obtenido de los patrones con el volumen de retención del polímero ensayado produce el 40 peso molecular del polímero.

Los pesos moleculares promedio M pueden computarse a partir de la expresión:

$$45 M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

50 donde N_i es el número de moléculas que tienen un peso molecular M_i . Cuando $n = 0$, M es el peso molecular promedio en número M_n . Cuando $n = 1$, M es el peso molecular promedio en peso M_w . Cuando $n = 2$, M es el peso molecular promedio $Z M_z$. La función MWD deseada (p. ej., M_w/M_n o M_z/M_w) es la relación de los valores M correspondientes. La medición de M y MWD se conoce en la técnica y se analiza en más detalle, por ejemplo, en Slade, P. E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., *Principles of Polymer Systems 3era ed.*, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; patente estadounidense No. 4,540,753; Verstrate *et al.*, *Macromolecules*, vol. 21, (1988) 3360; y referencias allí citadas.

55 Los polímeros VLDPE mencionados en las reivindicaciones que siguen son preferiblemente polímeros lineales, es decir, sin ramificaciones de cadena larga. Tal como se emplea en la presente memoria, el término “lineal” se aplica a un polímero que tiene una cadena principal lineal y no tiene ramificaciones de cadena larga; es decir, un polímero “lineal” es aquel que no tiene ramificaciones de cadena larga características de un polímero SLEP tal como se define en las patentes estadounidenses Nos. 5,272,236 y 5,278,272. Por lo tanto, un polímero “sustancialmente lineal”, tal como se describe en esas patentes, no es un polímero “lineal” debido a la presencia de ramificaciones de cadena larga.

60 Los polímeros VLDPE preferidos tienen una o más de las siguientes características, además de la densidad, el índice de fusión y otros parámetros descritos en la presente memoria:

65 (a) una distribución de la composición CDBI de 50 a 85%, alternativamente 60 a 80% o 55 a 75%, o 55% o más hasta 70% o menos;

ES 2 290 159 T3

- (b) una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2 a 3, alternativamente 2,2 a 2,8;
(c) una distribución de peso molecular Mz/Mw de menos de 2; y
5 (d) la presencia de dos picos en una medición TREF.

Los VLDPE particularmente preferidos que tienen algunas o todas las características son los VDLPE producidos con metaloceno en fase gaseosa anteriormente descritos.

10 Dos picos en la medición TREF, tal como se usa en esta memoria y en las reivindicaciones anexas, significa la presencia de dos picos de respuesta ELS (dispersión de luz de la masa de evaporación) normalizados distintos en un gráfico de respuesta de ELS normalizado (vertical o eje y) versus la temperatura de elución (horizontal o eje x con aumento de temperatura de izquierda a derecha) usando el método TREF descrito en la sección de EJEMPLOS a continuación. Un “pico” en este contexto significa el lugar donde la pendiente general del gráfico cambia de positivo 15 a negativo con aumento de temperatura. Entre los dos picos se encuentra un mínimo local en donde la pendiente general del gráfico cambia de negativo a positivo con aumento de temperatura. La “tendencia general” del gráfico está destinada a excluir los mínimos y máximos locales múltiples que pueden ocurrir en intervalos de 2°C o menos. Preferiblemente, los dos picos distintos son picos que están separados en por lo menos 3°C, más preferiblemente por lo menos 4°C, incluso más preferiblemente por lo menos 5°C. Además, ambos picos distintos ocurren a una 20 temperatura en el gráfico por encima de 20°C y debajo de 120°C, donde la temperatura de elución se pasa a 0°C o menos. Esta limitación evita confusiones con el pico aparente en el gráfico a baja temperatura a causa del material que permanece soluble en la temperatura de elución más baja. Dos picos en dicho gráfico indican una distribución de la composición (CD) bimodal. La CD bimodal puede también determinarse a través de otros métodos conocidos por los 25 expertos en la técnica. Uno de dichos métodos alternativos para la medición TREF que se puede utilizar, si el método anteriormente mencionado no muestra dos picos, se describe en B. Monrabal, “Crystallization Analysis Fractionation: A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins,” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 52,491-499 (1994).

30 Un equilibrio de propiedades preferido, particularmente en aplicaciones de película, de acuerdo con la invención se logra cuando se reducen las ramificaciones de cadena larga del VLDPE. En consecuencia, con respecto a las estructuras del catalizador anteriormente descritas, se prefieren las estructuras bis-Cp a las estructuras mono-Cp, se prefieren las estructuras sin puente a las estructuras con puente, y las estructuras bis-Cp sin puente son las que más se prefieren. Los sistemas catalizadores preferidos que minimizarán o eliminarán las ramificaciones de cadena larga para producir 35 polímeros sustancialmente libres o totalmente libres de ramificaciones de cadena larga se basan en bis-Cp zirconocenos sin puente, como bis dicloruro de (1-metil-3-n-butil ciclopentadieno)zirconio, aunque sin limitarse a ello.

40 Se pueden usar metalocenos simétricos para producir un polímero VLDPE de la presente invención. Los metalocenos simétricos incluyen, aunque sin limitarse a ello, dicloruro de bis(metilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,2,4-tri-45 metilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(etylciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(propilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(butilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(isobutilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(pentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(isopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(ciclopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(fenilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(bencilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(trimetilsililmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(ciclopropilmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(ciclopentilmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(ciclohexilmethylciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(propenilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(butenilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-etylmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-propilmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-butilmethylciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-isopropilmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(1,3-metilciclopentilciclopentadienil)zirconio y dicloruro de bis(1,2,4-dimetilpropilciclopentadienil)zirconio.

55 Los metalocenos asimétricos pueden usarse para producir un polímero VLDPE de la presente invención. Los metalocenos asimétricos incluyen, aunque sin limitarse a ello, dicloruro de ciclopentadienil(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(tetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(pentametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(propilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(butilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(pentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(isobutilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(ciclopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(isopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(benzilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(phenilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,3-propilmetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,3-isobutilmethylciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,2,4-dimetilpropilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(metilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(ciclopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(metilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,2,4-trimetilciclopentadienil)zirconio, di-

cloruro de (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(ciclopentilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(ethyltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(propiltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (metilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (1,3-dimetilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (1,2,4-trimetilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de (propilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(indenil)zirconio, dicloruro de (metilciclopentadienil)(indenil)zirconio, dicloruro de (1,3-dimetilciclopentadienil)(indenil)zirconio, dicloruro de (1,2,4-trimetilciclopentadienil)(indenil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(indenil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(indenil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1-metilindenil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,3-dimetilindenil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(1,2,3-trimetilindenil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(4,7-dimetilindenil)zirconio, dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)zirconio, dicloruro de ciclopentadienil(5,6-dimetilindenil)zirconio, dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(5,6-dimetilindenil)zirconio y dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(5,6-dimetilindenil)zirconio.

15 Un equilibrio preferido de propiedades de película según la invención se logra cuando se reduce la ramificación de cadena larga del VLDPE, y más preferiblemente cuando no hay ramificación de cadena larga. Por lo tanto, con respecto a las estructuras de los catalizadores anteriormente descritas, se prefieren las estructuras bis-a las estructuras mono-Cp, se prefieren las estructuras sin puente a las estructuras con puente, y las estructuras bis-Cp sin puente son 20 las más preferidas.

25 El método preferido para producir el catalizador de la invención se describe a continuación, y se puede hallar en la solicitud de patente estadounidense de Ser. No 265.533, presentada el 24 de junio de 1994, actualmente abandonada, y en la 265,532, presentada el 24 de junio de 1994, actualmente abandonada. En una realización preferida, el componente 30 catalizador de metalloceno típicamente se suspende en un líquido para formar una solución de metalloceno y se forma una solución separada que contiene un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución con por lo menos un componente catalizador de metalloceno y/o por lo menos un activador. En la realización preferida, el líquido es un hidrocarburo cíclico, alifático o aromático, más preferiblemente tolueno. Las soluciones de metalloceno y activador preferiblemente se mezclan entre sí y se añaden a un soporte poroso de modo tal que el volumen total de la solución de metalloceno y la solución de activador sea menor que cuatro veces el volumen de los poros del soporte poroso, más preferiblemente menos de tres veces, incluso más preferiblemente menos de dos veces, y más preferiblemente en el intervalo de 1-1,5 veces a 2,5-4 veces, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3 veces. Además, en la realización preferida, se añade un agente antiestática a la preparación del catalizador.

35 En una realización, el catalizador de metalloceno se prepara a partir de sílice hidratada a 600°C. El catalizador es un catalizador de escala comercial preparado en un recipiente de mezclado con un agitador. Se añade una carga inicial de 1156 libras (462 Kg) de tolueno a la mezcladora. A esto le sigue el mezclado de 925 libras (421 Kg) de 30 por ciento en peso de metil aluminoxano en tolueno. Luego con 100 libras (46 Kg) de 20 por ciento en peso de dicloruro de 40 bis(1,3-metil-n-butil ciclopentadienil)zirconio en tolueno (20,4 libras (9,3 Kg) de metalloceno contenido). Se añaden 144 libras (66 Kg) adicionales de tolueno a la mezcladora para enjuagar el cilindro de alimentación de metalloceno y se deja mezclar durante 30 minutos a condiciones ambiente. A esto le siguen 54,3 libras (25 Kg) de un AS-990 en 45 tolueno, solución modificadora de superficie que contiene 5,3 libras (2,4 Kg) de AS-990 contenido. 100 libras (46 Kg) adicionales de tolueno enjuagan el recipiente del modificador de superficie y se añaden a la mezcladora. La suspensión resultante se seca al vacío a 3,2 psi (70.6 kPa) a 175°F (79°C.) hasta convertirse en un polvo que fluye libremente. El peso del catalizador final fue de 1093 libras (497 Kg). El catalizador puede tener una carga de zirconio final de 0,40% y una carga de aluminio de 12,0%.

50 En una realización preferida, se prefiere un sistema catalizador sustancialmente homogéneo. Para los fines de la presente memoria de patente y las reivindicaciones anexas, un “catalizador sustancialmente homogéneo” es aquel en el que la relación molar del metal de transición del componente catalizador, preferiblemente con un activador, se distribuye uniformemente por un soporte poroso.

55 El procedimiento para medir el volumen de poros total de un soporte poroso se conoce en la técnica. Los detalles de estos procedimientos se analizan en el Volumen 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (específicamente, véanse las páginas 67-96). Este procedimiento preferido implica el uso de un aparato BET clásico para absorción de nitrógeno. Otro método conocido en la técnica se describe en Innes, Total porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (marzo, 1956).

60 La relación molar del metal del componente activador al metal de transición del componente de metalloceno está en el intervalo de relaciones entre 0,3:1 y 1000:1, preferiblemente 20:1 a 800:1, y más preferiblemente 50:1 a 500:1. Si el activador es un activador ionizante, como se describió previamente, la relación molar del metal del componente activador al componente de metal de transición está en el intervalo de relaciones entre 0,3:1 y 3:1. El componente al 65 componente de metal de transición está preferiblemente en el intervalo de relaciones entre 0,3:1 y 3:1.

Típicamente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa, se emplea un ciclo continuo en el que una parte del ciclo de un reactor, una corriente gaseosa de ciclado, de otro modo conocida como corriente de reciclado o medio de fluidización se calienta en el reactor por el calor de la polimerización. Este calor se elimina en otra parte del

ES 2 290 159 T3

ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. (Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses Nos. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471 y 5,162,999).

- En general, en un procedimiento de lecho fluidizado gaseoso para producir polímero a partir de monómeros, se cicla 5 una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa que se retira del lecho fluidizado se vuelve a reciclar al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado.
- 10 En una realización del procedimiento de la invención, el procedimiento se realiza esencialmente sin un depurador. Para los fines de esta memoria de patente y de las reivindicaciones anexas, la expresión "esencialmente sin" significa que durante el procedimiento de la invención no está presente más de 10 ppm de un depurador, en base al peso total de la corriente de reciclado en ningún punto determinado de tiempo durante el procedimiento de la invención.
- 15 En otra realización del procedimiento de la invención, el procedimiento se realiza sustancialmente sin un depurador. Para los fines de esta memoria de patente y de las reivindicaciones anexas, la expresión "sustancialmente sin" significa que durante el procedimiento de la invención no está presente más de 50 ppm de un depurador, en base al peso total de la corriente de reciclado en ningún punto determinado de tiempo durante el procedimiento de la invención.
- 20 En una realización durante el arranque del reactor para eliminar impurezas y asegurar que se inicie la polimerización, está presente un depurador en una cantidad inferior a 300 ppm, preferiblemente inferior a 250 ppm, más preferiblemente inferior a 200 ppm, incluso más preferiblemente inferior a 150 ppm, incluso más preferiblemente inferior a 100 ppm, y lo más preferiblemente inferior a 50 ppm en base al peso del lecho total de un lecho fluidizado 25 durante las primeras 12 horas a partir del momento en que el catalizador se dispone en el reactor, preferiblemente hasta 6 horas, más preferiblemente menos de 3 horas, incluso más preferiblemente menos 2 horas, y lo más preferiblemente menos de 1 hora, y luego se interrumpe la introducción del depurador.
- En otra realización del procedimiento de la invención, el depurador está presente en una cantidad suficiente hasta que el catalizador de la invención ha logrado una productividad del catalizador en base a una relación de peso mayor 30 que 1000 gramos de polímero por gramo del catalizador, preferiblemente mayor que aproximadamente 1500, más preferiblemente mayor que 2000, incluso más preferiblemente mayor que 2500, y lo más preferiblemente mayor que 3000.
- En otra realización del procedimiento de la invención, durante el arranque, el depurador está presente en una cantidad suficiente hasta que el catalizador de la invención ha logrado una productividad del catalizador de 40 por ciento de aquella del estado estable, preferiblemente menos de 30 por ciento, incluso más preferiblemente menos de 20 por ciento y lo más preferiblemente menos de 10 por ciento. A los fines de esta memoria de patente y de las reivindicaciones anexas, "estado estable" es el índice, peso de producción de polímero que se produce por hora.
- 40 La productividad del catalizador o sistema catalizador está influenciada por la presión parcial del monómero principal, (es decir, etileno o propileno). El porcentaje molar preferido del monómero, etileno o propileno, está entre 25 y 90 por ciento en moles y la presión parcial del monómero está en el intervalo de 75 psia (517 kPa) a 300 psia (2069 kPa), que son condiciones típicas en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.
- 45 Cuando se utiliza un depurador en el procedimiento de la invención, el depurador puede introducirse típicamente al reactor directa o indirectamente en la corriente de reciclado o en cualquier medio externo capaz de introducir el depurador al reactor. Preferiblemente, el depurador ingresa al reactor directamente, y más preferiblemente directamente al lecho del reactor o debajo de la placa del distribuidor en un procedimiento de fase gaseosa típico, preferiblemente después de que el lecho está en un estado fluidizado. En una realización, el depurador puede introducirse de una sola 50 una vez, en forma intermitente o continua al sistema del reactor.
- El depurador utilizado en el procedimiento de la invención se introduce al reactor a un índice equivalente a 10 ppm a 100 ppm en base al estado estable, el índice de producción, y luego se detiene la introducción de depurador.
- 55 Incluso en otra realización, particularmente durante el arranque, el depurador, cuando se usa, se introduce a un índice suficiente para proporcionar un incremento en la productividad del catalizador en base a una relación de peso de 200 gramos de polímero por gramo de catalizador por minuto, preferiblemente a un índice de 300, incluso más preferiblemente a un índice de 400 y lo más preferiblemente a un índice de 500.
- 60 En otra realización, la relación molar del metal del depurador al metal de transición del componente catalizador de metacoleno equivale a aproximadamente 0,2 multiplicado por el ppm de un depurador en base al índice de producción multiplicado por la productividad del catalizador en kilogramos de polímero por gramo de catalizador. El intervalo de la relación molar está entre aproximadamente 300 y 10. En una realización preferida, si se usa un alquil aluminio como el depurador, la relación molar se representa como aluminio (Al) a metal de transición, por ejemplo, zirconio, 65 donde los moles de Al se basan en la cantidad total de depurador utilizado.

También se prefiere que el hidrógeno no se añada al sistema simultáneamente con el depurador. Está también dentro del alcance de la presente invención que el depurador puede introducirse en un vehículo separado de aquel utilizado cuando se utiliza un catalizador de metalloceno soportado en el procedimiento de la invención.

5 Los finos para el propósito la presente memoria de patente y las reivindicaciones anexas, son las partículas de polímero de un tamaño menor que 125 μm . Los finos de este tamaño pueden medirse usando un tamiz de 120 mallas convencional. En una realización preferida, en la cantidad de depurador presente en el reactor en cualquier punto determinado en tiempo durante el procedimiento de la invención, el nivel de finos inferior a 125 μm es inferior al 10%, preferiblemente inferior al 1%, más preferiblemente inferior a 0,85% hasta incluso inferior a 0,05%.

10 Está dentro del alcance de la invención que puede emplearse un sistema externo al reactor para eliminar los depuradores introducidos a la corriente de reciclado en el procedimiento de la invención. Esto evitaría entonces que el reciclado del depurador vuelva al reactor y evitaría la acumulación de depurador en el sistema del reactor. Se prefiere que dicho sistema se coloque antes que el intercambiador de calor o compresor en la línea de la corriente de reciclado.

15 Se contempla que dicho sistema condensaría el depurador fuera del medio fluidizante en la línea de la corriente de reciclado. Sería preferible que el medio fluidizante se tratara para eliminar el depurador, véase, por ejemplo, la patente estadounidense No. 4,460,755.

20 En el procedimiento de la invención también se contempla que el depurador puede introducirse en forma intermitente durante el procedimiento, donde más de 90%, preferiblemente más de 95% de todo el depurador introducido se elimina de la corriente de reciclado. La invención también contempla que el catalizador o el sistema catalizador o los componentes de la invención pueden usarse tras el arranque como depuradores, no obstante, éste sería un procedimiento costoso.

25 En la realización más preferida de la invención, el procedimiento es un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que funciona en un modo condensado. Para los fines de la presente memoria de patente y de las reivindicaciones anexas, el procedimiento de introducir intencionalmente una corriente de reciclado que tenga una fase líquida y una gaseosa al reactor, de modo tal que el porcentaje en peso de líquido en base al peso total de la corriente de reciclado sea mayor que aproximadamente 2,0 por ciento en peso, se define como operar en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un "modo condensado".

30 En una realización del procedimiento de la invención, el porcentaje en peso de líquido en la corriente de reciclado en base al peso total de la corriente de reciclado está en el intervalo de 2 a 50 por ciento en peso, preferiblemente más de 10 por ciento en peso y más preferiblemente más de 15 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente más de 20 por ciento en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40 por ciento. No obstante, puede usarse cualquier nivel de condensado, dependiendo del índice de producción deseado.

35 En otra realización del procedimiento de la invención, la cantidad de depurador utilizada, si se utiliza alguna cantidad, deberá tener una relación molar inferior a 100, preferiblemente inferior a 50, más preferiblemente inferior a aproximadamente 25 en base a la relación molar del metal del depurador de metal de transición del metalloceno, donde el depurador es un compuesto organometálico que contiene aluminio y el metal de transición del metalloceno es un metal del Grupo 4, entonces la relación molar superior se basa en los moles de aluminio a los moles del metal del Grupo 4 del catalizador.

40 Incrustaciones es un término que se utiliza para describir la colección de depósitos de polímero en las superficies de un reactor. Las incrustaciones son perjudiciales para todas las partes del procedimiento de polimerización, incluyendo el reactor y sus sistemas asociados, hardware. Las incrustaciones son especialmente disruptivas en áreas que restringen el flujo de gas o el flujo de líquido. Las dos áreas principales de preocupación primaria son las incrustaciones en el intercambiador de calor y en la placa del distribuidor. El intercambiador de calor consiste en una serie de tubos de diámetro pequeño dispuestos en un haz de tubos. La placa del distribuidor es una placa sólida que contiene diversos orificios de diámetro pequeño a través de los cuales pasa el gas contenido en la corriente de reciclado antes de ingresar a la zona de reacción o de distribuirse a un lecho de polímero sólido en un reactor de lecho fluidizado, tal como se describe en la patente estadounidense No. 4,933,149.

45 Las incrustaciones se manifiestan como un incremento en la caída de presión bien en la placa, el refrigerador o ambos. Una vez que la caída de presión es muy alta, el gas o el líquido ya no pueden circular eficientemente por el compresor, y con frecuencia es necesario apagar el reactor. La limpieza del reactor puede tomar varios días, consume mucho tiempo y es costosa. Las incrustaciones también pueden ocurrir en el compresor y en el tubo de gas de reciclado, pero por lo general acompañan las incrustaciones de la placa y el refrigerador.

50 Para cuantificar el índice de incrustaciones, es útil definir un factor de incrustaciones, F. F es la fracción del área de un orificio que está sucia. Si $F = 0$ (0%) entonces no hay incrustaciones. A la inversa, si $F = 1$ (100%), el orificio está completamente tapado. Es posible asociar las incrustaciones a la caída de presión, ΔP , en un momento determinado en términos de caída de presión de un sistema limpio, ΔP_0 . A medida que aumentan las incrustaciones, aumenta ΔP y es más grande que la caída de presión inicial, ΔP_0 . F se determina mediante las siguientes expresiones: [Véase ecuación en original] (I) Incrustaciones del Enfriador [Véase patente original para diagrama de estructura química] (II) En general, cuando F es mayor que 0,3 a 0,4 (30-40%), es inevitable la interrupción del reactor. Preferiblemente, F es menor que 40%, preferiblemente menor que 30%, incluso más preferiblemente menor que 20%,

incluso más preferiblemente menor que 15% y lo más preferiblemente menor que 10% a 0%. El índice de incrustaciones, el cambio en F como una función del tiempo, se usan para cuantificar las incrustaciones. Si no ocurre ninguna incrustación, el índice de incrustaciones es cero. Un índice mínimo de incrustaciones aceptable para una operación comercial es aproximadamente 12 por ciento/meses o 0,4 por ciento/día, preferiblemente menos de 0,3 por ciento/día, 5 incluso más preferiblemente menos de 0,2 por ciento/día y lo más preferiblemente menos de 0,1 por ciento/día.

El tamaño de partícula se determina de la siguiente manera; el tamaño de partícula se mide determinando el peso del material recogido en una serie de tamices estadounidenses estándar y determinando el tamaño de partícula promedio.

10 Los finos se definen como el porcentaje de la distribución total que pasa por el tamiz estándar de 120 mallas.

En una realización, el procedimiento funciona usando un catalizador de metalloceno basado en dicloruro de bis (1,3-metil-n-butil ciclopentadienil)zirconio que se describe en este ejemplo. Muestra el efecto de las incrustaciones en el funcionamiento de un reactor comercial que usa TEAL. Este ejemplo incluye información del arranque de un 15 reactor comercial en un catalizador de metalloceno.

Se describen posibles optimizaciones del procedimiento de polimerización en fase gaseosa y preparaciones de catalizador adicionales en las patentes estadounidenses Nos. 5,763,543, 6,087,291 y 5,712,352, y en las solicitudes PCT publicadas WO 00/02930 y WO 00/02931.

20 Si bien el componente de polímero VLDPE de las mezclas de VLDPE/HDPE de la invención se ha analizado como un solo polímero, también se contemplan las mezclas de dos o más de dichos polímeros VLDPE que tienen las propiedades descritas en la presente.

25 4.2 Componente de HDPE

La mezcla polimérica también incluye un polímero de polietileno de alta densidad (HDPE). Tal como se emplean en la presente memoria, las expresiones polímero de "polietileno de alta densidad" y polímero "HDPE" se refieren a un homopolímero o copolímero de etileno que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³. Los polímeros que tienen 30 más de dos tipos de monómeros, tales como los terpolímeros, también se incluyen dentro del término "copolímero", tal como se emplea en la presente memoria. Los comonómeros que son útiles en general para elaborar copolímeros HDPE incluyen α -olefinas, tales como α -olefinas C₃-C₂₀ y preferiblemente α -olefinas C₃-C₁₂. El comonómero de α -olefina puede ser lineal o ramificado, y pueden utilizarse dos o más comonómeros, si se desea. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen α -olefinas C₃-C₁₂ lineales y α -olefinas que tienen una o más ramificaciones alquilo C₁-C₃, o 35 un grupo arilo. Los ejemplos específicos incluyen propileno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno con uno más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; etilo, metilo o 1-deceno sustituido con 40 dimetilo; 1-dodeceno; y estireno. Se ha de apreciar que la lista de comonómeros anteriormente expuesta es puramente ilustrativa y no tiene como fin ser limitante. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno.

Otros comonómeros útiles incluyen vinilo polar, dienos conjugados y no conjugados, monómeros de acetileno y aldehído, que pueden incluirse en cantidades menores en composiciones de terpolímero. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros son preferiblemente diolefinas hidrocarbonadas de cadena recta o alquenos sustituidos con cicloalquenilo, que tienen 6 a 15 átomos de carbono. Los dienos no conjugados adecuados incluyen, por ejemplo: (a) dienos acíclicos de cadena recta, como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena recta, como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alicíclicos de un solo anillo, como 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclo-octadieno y 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos de anillos múltiples alicíclicos 50 condensados y de anillo con puente, como tetrahidroindeno; norborndieno; metil-tetrahidroindeno; diciclopentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquenilo, alquilideno, cicloalquenilo y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalquenilo, como vinil ciclohexeno, alil ciclohexeno, vinil ciclocteno, 4-vinil ciclohexeno, alil ciclodeceno y vinil ciclododeceno. De los dienos no conjugados típicamente utilizados, los dienos preferidos son diciclopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etyliden-2-norborneno y tetraciclo-(Δ -11,12)-5,8-dodeceno. Las diolefinas particularmente preferidas son 5-etyliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, diciclopentadieno (DCPD), norbornadieno y 5-vinil-2-norborneno (VNB).

60 La cantidad de comonómero utilizada dependerá de la densidad deseada del polímero HDPE y de los comonómeros específicos seleccionados. La persona con experiencia en la técnica puede determinar fácilmente el contenido de comonómero apropiado para producir un polímero HDPE que tenga una densidad deseada.

En una realización, el polímero HDPE tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³, preferiblemente entre 0,940 65 g/cm³ y 0,970 g/cm³, más preferiblemente entre 0,940 g/cm³ y 0,960 g/cm³. En una realización, el polímero HDPE puede tener un índice de fusión de 0,01 a 45 g/10 min, según lo medido de acuerdo con la ASTM-1238, condición E.

El polímero HDPE puede producirse usando cualquier procedimiento de polimerización convencional, tal como una solución, suspensión o procedimiento en fase gaseosa, y un catalizador adecuado, tal como un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de metaceno.

5 Los ejemplos de HDPE adecuados incluyen HDPE comercializados por ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas, con las series HD, HAD, HMA, HRA, HRP o HYA o la marca PAXON®.

Si bien el componente de polímero HPDE de las mezclas VLDPE/HDPE de la invención se ha analizado como un solo polímero, se contemplan también mezclas de dos o más de dichos polímeros HDPE que tengan las propiedades 10 descritas en la presente memoria.

4.3 Mezclas de VLDPE-HDPE

En una realización, la presente invención provee una mezcla polimérica, donde la mezcla incluye un polímero 15 VLDPE y un polímero HDPE. La mezcla puede incluir cualquiera de los polímeros VLDPE descritos en la presente memoria, preferiblemente un polímero VLDPE catalizado con metaceno, y más preferiblemente un polímero VLDPE catalizado con metaceno producido en fase gaseosa. La mezcla puede incluir cualquiera de los polímeros HDPE descritos en la presente memoria.

20 Las mezclas pueden formarse usando equipos y métodos convencionales, como mezclando en seco los componentes individuales y posteriormente fusionando en una mezcladora, o mezclando los componentes entre sí directamente en una mezcladora, como una mezcladora Banbury, una mezcladora Haake, una mezcladora interna Brabender o una extrusora de uno o dos tornillos, incluyendo una extrusora compuesta y una extrusora de brazo lateral utilizada directamente en la etapa posterior de un procedimiento de polimerización. Además, pueden añadirse aditivos a la mezcla, 25 en uno o más componentes de la mezcla, como una película, según se deseé. Dichos aditivos se conocen en la técnica y pueden incluir, por ejemplo: cargas; antioxidantes (p. ej., fenólicos tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076 comercializados por Ciba-Geigy); fosfatos (p. ej., IRGAFOS™ 168 comercializado por Ciba-Geigy); aditivos antipegajosidad; agentes adherentes, tales como polibutenos, resinas de terpeno, resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, metales alcalinos y glicerol, estearatos y resinas hidrogenadas; estabilizadores de UV; estabilizadores 30 de calor; agentes antibloqueantes; agentes de liberación; agentes anti-estática; pigmentos; colorantes; tinturas; ceras; sílice; cargas; talco.

Las mezclas incluyen por lo menos 2 por ciento en peso y hasta 98 por ciento en peso del polímero VLDPE, y por lo menos 2 por ciento en peso y hasta 98 por ciento en peso del polímero HDPE, estando estos porcentajes 35 en peso basados en el peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE de la mezcla. Los límites inferiores alternativos del polímero VLDPE pueden ser 15%, 30%, 45% o 60% en peso en base al peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE de la mezcla. Los límites superiores alternativos del polímero VLDPE pueden ser 95%, 90%, 85% en peso en base al peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE de la mezcla. Los intervalos 40 entre cualquier límite inferior y cualquier límite superior están dentro del alcance de la invención. Una realización de la mezcla incluye entre 60% y 95% en peso del polímero VLDPE, y entre 40% y 5% en peso del polímero HDPE en base al peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE de la mezcla. Otra realización de la mezcla incluye entre 70% y 85% en peso del polímero VLDPE y entre 30% y 15% en peso del polímero HDPE en base al peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE de la mezcla.

45 En una realización preferida, la mezcla polimérica incluye un polímero VLDPE catalizado con metaceno que tiene una densidad inferior a 0,916 g/cm³, y un polímero HDPE que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³.

En otra realización preferida, la mezcla polimérica incluye un polímero VLDPE producido con metaceno en fase 50 gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y por lo menos una alfaolefina C₃ a C₁₂ y que tiene una densidad entre 0,900 y 0,915 g/cm³ y un índice de fusión entre 0,5 y 20 g/10 min; y un polímero HDPE, siendo el polímero HDPE un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y por lo menos una alfaolefina C₃ a C₁₂ y que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³, donde la mezcla incluye 2-98% en peso del polímero VLDPE y 98-2% en peso del polímero HDPE, preferiblemente 60-95% en peso del polímero VLDPE y 40-5% en peso del polímero HDPE, en base al peso combinado total de los polímeros VLDPE y HDPE.

55 En cualquiera de estas realizaciones, el polímero VLDPE, el polímero HDPE o ambos pueden ser mezclas de dichos polímeros, es decir, el componente de polímero VLDPE de la mezcla puede en sí mismo ser una mezcla de dos o más polímeros VLDPE que tengan las características descritas en la presente memoria, y alternativa o adicionalmente, el componente de polímero HDPE de la mezcla puede en sí mismo ser una mezcla de dos o más polímeros HDPE que 60 tengan las características descritas en la presente memoria.

4.4 Películas y recubrimientos

Las mezclas poliméricas de la presente invención son particularmente adecuadas para aplicaciones de películas. 65 Sorprendentemente, se ha descubierto que las películas formadas a partir de las mezclas poliméricas de la invención exhiben mejores propiedades. Las mezclas de polímero VLDPE/HDPE de la invención pueden usarse para formar películas fundidas o sopladas que tienen una sola capa (películas monocapa) o múltiples capas (películas multicapa). Cuando se usan en películas multicapa, las mezclas de polímero VLDPE/HDPE pueden usarse en cualquier capa de la

ES 2 290 159 T3

película, o en más de una capa de la película, según se deseé. Cuando se forma más de una capa de la película a partir de una mezcla de polímero VLDPE/HDPE de la presente invención, cada una de dichas capas puede formularse individualmente; es decir, las capas formadas de polímero VLDPE/HDPE pueden tener composición química, densidad, índice de fusión, espesor, etc. idénticos o diferentes, dependiendo de las propiedades deseadas de la película.

5 Un aspecto de la invención se refiere a la formación de películas monocapa a partir de las mezclas de polímero VLDPE/HDPE de la presente invención. Estas películas pueden formarse mediante una cantidad de técnicas de extrusión o co-extrusión conocidas que se describe a continuación. Las películas de la invención pueden no estar orientadas, 10 estar orientadas uniaxialmente o estar orientadas biaxialmente. Las propiedades físicas de la película pueden variar dependiendo de las técnicas de formación de película que se utilicen.

Otro aspecto de la invención se refiere a la formación de películas multicapa a partir de las mezclas de polímero VLDPE/HDPE de la presente invención. Se pueden formar películas de múltiples capas con métodos conocidos en la 15 técnica. El espesor total de las películas multicapa puede variar en base a la aplicación deseada. Un espesor de película de 5-100 μm , más típicamente 10-50 μm , es adecuado para la mayoría de las aplicaciones. Aquellos con experiencia en la técnica apreciarán que el espesor de las capas individuales para películas multicapa puede ajustarse en base al 20 rendimiento de uso final deseado, la resina o copolímero empleado, la capacidad del equipo y otros factores. Los materiales que forman cada capa pueden co-extruirse a través de un bloque de alimentación de coextrusión y ensamblada por boquilla para producir una película con dos o más capas adheridas entre sí pero de diferente composición.

20 Cuando se usa en películas multicapa, la mezcla de polímero VLDPE/HDPE puede usarse en cualquier capa de la película, o en más de una capa de la película, según se deseé. Cuando se forme más de una capa de película de una mezcla de polímero VLDPE/HDPE de la presente invención, cada una de dichas capas puede formularse individualmente; es decir, las capas formadas de la mezcla de polímero VLDPE/HDPE pueden ser de igual o diferente 25 composición química, densidad, índice de fusión, espesor, dependiendo de las propiedades deseadas de la película.

Cuando se usa en películas multicapa, la película multicapa tiene una resistencia al impacto de un dardo de 150 g/mil (5,9 g/ μm) o más. Más preferiblemente, la resistencia al impacto de un dardo es de 600 g/mil (24 g/ μm) o más. Preferiblemente, la película multicapa tiene una resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección de la máquina de 50 g/mil (2,0 g/ μm) o más, y más preferiblemente la resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección de la máquina es de 250 g/mil (9,8 g/ μm) o más. Se prefiere además que la resistencia al desgarramiento Elmendorf en la dirección transversal sea de 200 g/mil (7,9 g/ μm) o más, y lo más preferible es que la resistencia al desgarramiento Elmendorf en la dirección transversal sea de 450 g/mil (18 g/ μm) o más.

35 Para facilitar el análisis de diferentes estructuras de película de la invención, se usa en la presente memoria la siguiente notación. Cada capa de una película se denota "A" o "B", donde "A" indica una capa de película convencional según se define a continuación, y "B" indica una capa de película formada de cualquiera de los polímeros VLDPE de la presente invención. Si una película incluye más de una capa A o más de una capa B, uno o más símbolos prima (', ", '') están añadidos al símbolo A o B para indicar capas del mismo tipo (convencional o inventivo) que 40 puede ser iguales o pueden diferir en una o más propiedades, como composición química, densidad, índice de fusión, espesor. Finalmente, los símbolos para capas adyacentes están separados por una barra (/). Usando esta notación, una película de tres capas que tiene una capa interna de una mezcla de polímero VLDPE/HDPE de la invención dispuesta entre dos capas de película convencional externa se denotaría A/B/A'. De modo similar, una película de cinco capas de capas convencionales/inventivas alternantes se denotaría A/B/A'/B'/A". A menos que se indique lo contrario, el 45 orden de izquierda a derecha o derecha a izquierda de las capas no es relevante, ni tampoco lo es el orden de los símbolos prima; p. ej., una película A/B es equivalente a una película B/A, y una película A/A'/B/A" es equivalente a una película A/B/A'/A", para los fines de la presente invención. El espesor relativo de cada capa de película se denota en modo similar, con el espesor de cada capa relativo a un espesor de película total de 100 (ilimitado) se indica numéricamente y separado por barras; p. ej., el espesor relativo de una película A/B/A' que tiene capas A y A' de 10 50 μm cada una, y una capa B de 30 μm se denota como 20/60/20.

Para las diversas películas descritas en la presente memoria, la capa "A" puede estar formada de cualquier material conocido en la técnica para uso en películas multicapa o en productos recubiertos con película. Por lo tanto, por ejemplo, la capa A puede estar formada de un homopolímero o copolímero de polietileno, y el polietileno puede ser, por 55 ejemplo, un VLDPE, un polietileno de baja densidad (LDPE), un LLDPE, un polietileno de media densidad (MDPE) o un polietileno de alta densidad (HDPE), como también otros polietilenos conocidos en la técnica. El polietileno puede producirse mediante cualquier procedimiento adecuado, incluyendo procedimientos catalizados con metaceno y procedimientos catalizados con Ziegler-Natta. Además, la capa A puede ser una mezcla de dos o más de dichos polietilenos, y puede incluir aditivos conocidos en la técnica. A su vez, la persona con experiencia en la técnica 60 entenderá que las capas de una película multicapa deben tener la correspondencia de viscosidad apropiada.

En estructuras de múltiples capas, una o más capas A también pueden ser una capa promotora de adhesión, como los copolímeros de etileno-ácido acrílico PRIMACOR™ comercializados por The Dow Chemical Co., y/o los copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Otros materiales para las capas A pueden ser, por ejemplo, papel metalizado, nylon, 65 copolímeros de etileno-alcohol vinílico, cloruro de polivinilideno, polietileno tereftalato, polipropileno orientado, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, polímeros modificados con injertos, otros polietilenos, como HDPE, LDPE, LMDPE y MDPE, y papel.

ES 2 290 159 T3

La capa "B" está formada por una mezcla de polímero VLDPE/HDPE de la invención, y puede ser cualquiera de las mezclas descritas en la presente memoria. En una realización, la capa B está formada por una mezcla de polímero VLDPE catalizado con metalloceno que tiene una densidad de menos de 0,916 g/cm³ y un polímero HDPE que tiene una densidad de más de 0,940 g/cm³. En otra realización, la capa B está formada por una mezcla que comprende: (a)

- 5 un copolímero VLDPE de etileno producido con metalloceno en fase gaseosa y por lo menos una alfaolefina C₃ a C₁₂ y que tiene una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³ y un índice de fusión de 0,5 a 10 g/10 min; y (b) un homopolímero o copolímero HDPE que tiene una densidad de 0,940 a 0,970 g/cm³ y un índice de fusión de 0,01 a 45 g/10 min. En una realización, la capa B está formada por una mezcla que comprende un VLDPE producido con metalloceno en fase gaseosa que tiene un índice de fusión que tiene límites inferiores de 0,5 g/10 min o más, 0,7 g/10 min o más, 1 10 g/10 min o más, y que tiene límites superiores de 5 g/10 min o menos, 3 g/ 10 min o menos, o 2 g/ 10 min o menos, con intervalos del índice de fusión entre cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior dentro del alcance de la invención. En una realización preferida, la capa B está formada por una mezcla según se describe en la presente memoria, donde el componente de VLDPE de la mezcla tiene una o más de las siguientes características, además de la densidad, el índice de fusión y otros parámetros:

- 15 (a) una distribución de la composición CDBI de 50 a 85%, alternativamente de 60 a 80%, o de 55 a 75%, o de 55% o más, hasta 70% o menos;
- 20 (b) una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2 a 3, alternativamente de 2,2 a 2,8;
- (c) una distribución de peso molecular Mz/Mw de menos de 2; y
- (d) la presencia de dos picos en una medición TREF.

- 25 El espesor de cada capa de la película, y de la película total, no está particularmente limitado, pero se determina de acuerdo con las propiedades deseadas de la película. Las capas de película típicas tienen un espesor de 1 a 1000 µm, más típicamente de 5 a 100 µm, y las películas típicas tienen un espesor total de 10 a 100 µm.

- 30 En una realización, la presente invención provee una película de una sola capa (monocapa) formada por cualquier mezcla polimérica VLDPE/HDPE de la invención; es decir, una película que tiene una sola capa que es una capa B según se describió anteriormente.

- 35 En otras realizaciones, y usando la nomenclatura anteriormente descrita, la presente invención provee películas multicapa con cualquiera de las siguientes estructuras ilustrativas:

- (a) películas de dos capas, tales como A/B y B/B';
- (b) películas de tres capas, tales como A/B/A', A/A'/B, B/A/B' y B/B'/B";
- 40 (c) películas de cuatro capas, tales como A/A'/A''/B, A/A'/B/A'', A/A'/B/B', A/B/A'/B', A/B/B'/A, B/A/A'/B', A/B/B'/B'', B/A/B'/B" y B/B'/B"/B"";
- 45 (d) películas de cinco capas, tales como A/A'/A''/A''/B, A/A'/A''/B/A''', A/A'/B/A''/A''', A/A'/A''/B/B'', A/A'/B/A''/B'', A/A'/B/B''/A'', A/A'/B/B''/A'', A/B/A'/B''/A'', A/B/A'/A''/B, B/A/A'/A''/B', A/A'/B/B''/B'', A/B/A'/B''/B'', A/B/B''/A', B/A/A'/B''/B'', B/A/B''/A', A/B/B''/B''', B/A/B''/B''/B''', B/B''/A/B''/B'''' y B/B''/B''/B'''';

- 50 y estructuras similares para películas que tienen seis, ocho, nueve o más capas. Se ha de apreciar que pueden formarse películas que tienen incluso más capas usando las mezclas de polímero VLDPE/HDPE de la invención, y que dichas películas están dentro del alcance de la invención.

- 55 En cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se puede reemplazar una o más capas A con una capa de sustrato, como un vidrio, plástico, papel, metal, o toda la película puede revestirse o laminarse a un sustrato. Por lo tanto, si bien el análisis de la presente memoria se ha centrado en películas multicapa, las películas de las mezclas de polímero VLDPE/HDPE de la presente invención pueden utilizarse también como recubrimientos; p. ej., películas formadas con los polímeros de la invención, o las películas multicapa que incluyen una o más capas formadas con los polímeros de la invención pueden revestirse a un sustrato tal como papel, metal, vidrio, plástico y otros materiales capaces de aceptar un recubrimiento. Dichas estructuras recubiertas están también dentro del alcance de la presente invención.

- 60 Tal como se describe a continuación, las películas pueden ser películas fundidas o películas sopladas. Las películas pueden además estamparse, o producirse o procesarse de acuerdo con otros procedimientos de película conocidos. Las películas pueden adaptarse a aplicaciones específicas ajustando el espesor, materiales y orden de las diversas capas, como también los aditivos de cada capa.

- 65 En un aspecto, las películas que contienen una mezcla de polímero VLDPE/HDPE, monocapa o multicapa, pueden formarse usando técnicas de fundido, como un procedimiento de fundición con cilindro de fundido. Por ejemplo, una composición puede extruirse en un estado fundido a través de una boquilla plana y luego enfriarse para formar una película. Como ejemplo específico, las películas fundidas pueden prepararse usando una máquina piloto en serie de

películas sopladas a escala comercial, de la siguiente manera. Se funden pellets de polímero a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C, eligiendo la temperatura de fusión específica para que coincida con la viscosidad de fusión de las resinas particulares. En el caso de una película fundida multicapa, las dos o más fusiones diferentes se transfieren a un adaptador de coextrusión que combina los dos o más caudales en una estructura coextruida multicapa. Este flujo estratificado se distribuye a través de una boquilla de extrusión de películas hasta el ancho deseado. El orificio de la boquilla es típicamente de 0,025 pulgadas (600 µm). El material se extrae luego hasta el calibre final. La relación de material extraído es típicamente aproximadamente 21:1 para películas de 0,8 mil (20 µm). Se puede usar una caja a vacío o una cuchilla de aire para asegurar la fusión que sale de la abertura de la boquilla hacia un cilindro de fundido primario mantenido a aproximadamente 90°F (32°C). La película polimérica resultante se recoge en una enrolladora. El espesor de la película se puede controlar con un monitor de calibre, y se puede recortar el borde de la película con una recortadora. Se pueden usar uno o más recipientes de tratamiento opcionales para tratar la superficie de la película, si se desea. Dichos procedimientos y aparatos con cilindros de fundido se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, segunda edición, A.L. Brody y K.S. Marsh, Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1997). Si bien el fundido con cilindros es un ejemplo, se pueden usar otras formas de fundición.

En otro aspecto, las películas que contienen una mezcla de polímero VLDPE/HDPE, monocapa o multicapa, pueden formarse usando técnicas de soplado, es decir para formar una película soplada. Por ejemplo, la composición puede extruirse en un estado fundido a través de una boquilla anular y luego soplarse y enfriarse para formar una película soplada tubular, que puede luego cortarse axialmente y desplegarse para formar una película plana. Como ejemplo específico, las películas sopladas pueden prepararse de la siguiente manera. La composición de la mezcla de polímero VLDPE/HDPE se introduce en la tolva de alimentación de una extrusora, como una extrusora Egan de 63,5 mm que se enfriá con agua, se calienta con resistencia y tiene una relación L/D de 24:1. La película puede producirse usando una boquilla Sano de 15,24 con un orificio de la boquilla de 2,24 mm, junto con un anillo de aire con orificio dual Sano no giratorio y no ajustable. La película se extruye a través de una boquilla a una película que se enfrió soplando aire hacia la superficie de la película. La película se extrae de la boquilla típicamente formando una película cilíndrica que se enfriá, colapsa y opcionalmente se somete a un procedimiento auxiliar deseado, como cortando, tratando, sellando o imprimiendo. La película terminada puede enrollarse para procesamiento posterior, o puede alimentarse a una máquina formadora de bolsas y convertirse en bolsas. Un procedimiento de película soplada particular y un aparato adecuado para formar películas según las realizaciones de la presente invención se describen en la patente estadounidense No. 5,569,693. Desde ya, se pueden emplear otros métodos de formación de película soplada.

Incluso otro aspecto de la invención se refiere a un artículo formado con recubrimiento por extrusión. Por ejemplo, un material de sustrato puede ponerse en contacto con el polímero fundido caliente cuando el polímero sale de la boquilla. Por ejemplo, una película de polipropileno ya formada puede recubrirse por extrusión con una película de copolímero de etileno cuando esta última se extruye a través de la boquilla. Los recubrimientos con extrusión en general se procesan a temperaturas superiores que las películas fundidas, típicamente aproximadamente 600°F (315°C), con el fin de promover la adhesión del material extruido al sustrato. Otros procedimientos de recubrimiento con extrusión se conocen en la técnica, incluyendo aquellos descritos, por ejemplo, en las patentes estadounidenses Nos. 5,268,230, 5,178,960 y 5,387,630. En una realización, la presente invención se refiere a una película o recubrimiento de VLDPE/HDPE en un sustrato flexible tal como papel, papel de aluminio, en donde la película o recubrimiento se forma a partir de una mezcla de polímero VLDPE/HDPE. El recubrimiento puede ser una película monocapa o una película multicapa. El sustrato puede ser también pasta de papel para cartones de leche, envases de jugo, películas.

En una realización, el recubrimiento está formado por una mezcla que comprende un VLDPE producido por metalloceno en fase gaseosa, teniendo el VLDPE un índice de fusión que tiene límites inferiores de 5 g/10 min o más, 7 g/10 min o más, 9 g/10 min o más, 13 g/10 min o más, 14 g/10 min o más, 15 g/10 min y que tiene el límite superior de 20 g/10 min o menos, con intervalos del índice de fusión desde cualquier límite inferior hasta el límite superior dentro del alcance de la invención.

Las películas y recubrimientos de la presente invención son también adecuados para uso en estructuras laminadas; es decir, con una película o recubrimiento, según se describe aquí, dispuesto entre dos sustratos. Estas películas y recubrimientos son también adecuados para uso como capas de barrera antihumedad o termosellado en estructuras de una capa sola o de múltiples capas.

Se ha de destacar que las mezclas VLDPE/HDPE, las películas de una sola capa o de múltiples capas, recubrimientos, laminados y otras estructuras de la presente invención pueden producirse por los métodos descritos en esta memoria, o por otros métodos conocidos en la técnica, y pueden usar polímeros VLDPE y/o HDPE producidos por los métodos descritos en la presente memoria, o polímeros VLDPE y/o HDPE producidos por otros métodos conocidos en la técnica.

Otro aspecto de la invención se refiere a un producto polimérico que contiene cualquiera de las mezclas de polímero VLDPE/HDPE. Dichos productos incluyen una serie de productos a base de película, tales como películas elaboradas a partir de mezclas de polímero VLDPE/HDPE, películas fundidas, películas fundidas-sopladas, películas coextruidas, películas elaboradas con mezclas de polímero VLDPE/HDPE, películas laminadas, recubrimientos de extrusión, películas con alto índice de transmisión de oxígeno, películas multicapa que contienen las mezclas de polímero VLDPE/HDPE, capas sellantes y capas adherentes que contienen las mezclas de polímero VLDPE/HDPE

y productos que incluyen dichas capas sellantes y capas adherentes. Las películas multicapa de la invención incluyen una capa de mezcla VLDPE/HDPE coextruida con LLDPE catalizado con metaceno, LLDPE catalizado con Ziegler-Natta, LDPE, MDPE, HDPE, EVA, EMA, polipropileno u otros polímeros. Las mezclas de la invención tienen el polímero VLDPE/HDPE junto con otros polímeros, como LLDPE catalizado con metaceno, LLDPE catalizado con

5 Ziegler-Natta, LDPE, MDPE, EVA, EMA, polipropileno y copolímeros tales como copolímeros de etileno/propileno. Otro producto de esta invención incluye mezclas de polímero VLDPE/HDPE que se ha tornado respirable y usado solo (como una película de una sola capa) o en combinación con una o más de otras capas o películas o telas, incluyendo películas o telas tejidas o no tejidas. Los productos también incluyen composiciones de recubrimiento por extrusión que contienen la mezcla de polímero VLDPE/HDPE. Estas películas pueden elaborarse en otras formas, como cinta, 10 mediante cualquiera de una diversidad de técnicas conocidas de corte, guillotinado y/o rebobinado. Pueden ser útiles como películas estiradas, sellantes u orientadas. Las superficies de las películas de la presente invención pueden modificarse por técnicas de post-formación conocidas y convencionales tales como descarga corona, tratamiento químico, tratamiento con llamas.

15 La presente invención también incluye productos que tienen destinos específicos, particularmente productos a base de película para los cuales se desean propiedades de rigidez, tales como películas adherentes para productos frescos, películas de laminación, películas estiradas, bolsas (es decir, bolsas de envío, bolsas de residuos y envueltas, envueltas industriales y bolsas de productos agrícolas), envases flexibles y de alimentos (p. ej., envases para productos frescos, envases de alimentos congelados), bolsas de película para cuidado personal, productos de película médicos (como

20 bolsas de TV), películas para pañales y envoltorios hogareños. Los productos también pueden incluir embalajes en atados, embalaje y separación en unidades de una diversidad de productos que incluyen distintos alimentos, rollos de alfombra, envases de líquido y diversos productos similares normalmente colocados en containers o en pallets para envío, conservación y/o exhibición. Los productos pueden también incluir aplicaciones de protección de superficies, con o sin estiramiento, como en la protección transitoria de superficies durante la fabricación o el transporte. Existe-

25 nten muchas aplicaciones potenciales de películas producidas a partir de las mezclas de polímeros descritas en esta memoria, que serán obvias para el experto en la técnica.

5. Ejemplos

30 Se prepararon catalizadores de metaceno para la polimerización del VLDPE inventivo según los métodos descritos anteriormente para una estructura bis-Cp sin puente (como un dicloruro de bis(1,3-metil-n-butil ciclopentadienil) zirconio).

35 En varios ejemplos, se midieron diversas propiedades de los polímeros según los siguientes procedimientos de prueba, y se ha de entender que siempre que se analicen estas propiedades en esta memoria y en las reivindicaciones, dichas propiedades se han de medir según estos procedimientos.

40 Se midieron los valores de resistencia a la tracción (MD y TD) según la ASTM D882-97, excepto que el calibre de la película se midió usando el Método C de la ASTM D374-94, y se realizó una calibración micrométrica anualmente con un bloque calibrador existente en el mercado (Starrett Webber 9, JCV1&2). Como se refleja en la Tabla IV, los 45 valores de tracción se midieron en MD y TD, 200% MD y TD y la resistencia a la rotura por tracción MD y TD. El índice de fusión se determinó según la ASTM D-1238-95. El índice de fusión se indica en unidades de g/10 min, o las unidades numéricamente equivalentes de dg/min.

45 El protocolo ACD es un ensayo de escala analítica TREF para copolímeros semicristalinos para caracterizar la distribución de la composición (CD). Se disuelve una muestra en un buen disolvente, se enfriá lentamente para permitir la cristalización en un soporte, y luego se vuelve a disolver y se lava desde el soporte calentando durante la elución. Las 50 cadenas poliméricas se fraccionan por diferencias en su temperatura de cristalización en solución, que es una función de la composición (y estructura de defecto). Un detector de masas provee datos de concentración frente a temperatura de elución; la caracterización CD se obtiene aplicando una curva de calibración (es decir, % en moles de comónómero frente a temperatura) establecida usando patrones de CD angosta. Se usan dos programas internos Visual Basic para adquisición y análisis de datos.

55 Hay en realidad dos distribuciones provistas por la prueba ACD:

• *Distribución de solubilidad* (fracción de peso vs. temperatura de solubilidad) - medida directamente.

• *Distribución de composición* (fracción de peso vs. contenido de comónómero) - obtenida aplicando la curva de calibración a la distribución de solubilidad.

60 Se enfatiza usualmente la caracterización de la CD. No obstante, la distribución de solubilidad puede tener igual o mayor importancia cuando:

• No se ha establecido una curva de calibración para el polímero de interés.

65 El MW de la muestra es bajo, o el MWD es lo suficientemente ancho como para que una porción significativa de la muestra sea de bajo MW ($M < 20k$). Bajo estas circunstancias, la CD expuesta está influenciada por la dependencia del MW de la solubilidad. La curva de calibración debe corregirse para el efecto del MW de dar la CD verdadera, lo que

ES 2 290 159 T3

requiere conocimientos *a priori* de la influencia relativa del MW y la composición en solubilidad para una muestra determinada. En cambio, la distribución de solubilidad explica correctamente las contribuciones de ambos efectos, sin tratar de separarlos.

5 Se ha de observar que la distribución de solubilidad deberá depender del tipo de disolvente y de las condiciones de cristalización/disolución. Si se calibra correctamente, la CD deberá ser independiente de los cambios en estos parámetros experimentales.

10 Se midió el Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI) usando la siguiente instrumentación: ACD: Modified Waters 150-C para el análisis TREF (incluye columna de cristalización, tuberías de derivación, controles de temperatura y cronometraje); Columna: columna de tipo HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Presión) rellena con esferas de vidrio de 75 micrómetros; Refrigerante: nitrógeno líquido; Software: programas “A-TREF” Visual Basic; y Detector: Polymer Laboratories ELS-1000. Las condiciones de las mediciones CDBI fueron las siguientes:

15 Ajustes GPC

Fase móvil: TCE (tetracloroetileno)

20 Temperatura: ciclos del compartimiento de la columna de 5-115°C, compartimiento del inyector a 115°C

Duración del ensayo: 1 h 30 min

Tiempo de equilibrio: 10 min (antes de cada ensayo)

25 Caudal: 2,5 mL/min Volumen de inyección: 300 µL

Ajustes de presión: transductor ajustado a 0 cuando no hubo ningún flujo, alta presión mínima hasta 30 bar

30 Ajustes del controlador de temperatura:

Temperatura inicial: 115°C

Temperatura de Rampa 1: 5°C Tiempo de rampa = 45 min Tiempo de parada = 3 min

35 Temperatura de Rampa 2: 115°C Tiempo de rampa = 30 min Tiempo de parada = 0 min

Ajustes alternativos del controlador de temperatura si no se exhiben dos picos en una medición TREF.

40 Temperatura inicial: 115°C

Temperatura de Rampa 1: 5°C Tiempo de rampa = 12 h

Tiempo de parada = 3 min

45 Temperatura de Rampa 2: 115°C Tiempo de rampa = 12 h Tiempo de parada = 0 min

En algún caso, pueden ser necesarios tiempos de rampa más prolongados para mostrar dos picos en una medición TREF.

50 Ajustes ELS

Temperatura del nebulizador: 120°C

55 Temperatura del evaporador: 135°C

Caudal de gas: 1,0 slm (litros estándar por minuto)

Temperatura de la línea de transferencia calentada: 120°C

60 El índice de fusión se determinó según la ASTM D-1238-95. El índice de fusión se indica en unidades de g/10 min, o las unidades numéricamente equivalentes de dg/min.

65 La densidad (g/cm³) se determinó usando virutas cortadas de placas moldeadas por compresión según la ASTM D-1928-96, Procedimiento C, envejecidas según la ASTM D618, Procedimiento A, y se midió según la ASTM D1505-96.

ES 2 290 159 T3

Para medir el 1% Secante, se siguieron los procedimientos de la ASTM D882-97, excepto que el calibre de la película se midió según la ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración micrométrica se realizó anualmente con un bloque calibrador existente en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

5 Para medir el desgarramiento Elmendorf, se emplearon los procedimientos de la ASTM D1922-94a, excepto que el calibre de la película se midió según la ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración micrométrica se realizó anualmente con un bloque calibrador existente en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

10 Los valores de caída de un dardo se midieron usando los procedimientos de la ASTM D1709-98, Método A, excepto que el calibre de la película se midió según la ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración micrométrica se realizó anualmente con un bloque calibrador existente en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

La bruma se midió según la ASTM D1003-97.

15 El brillo se midió según la ASTM D2457-97.

La Energía Total se midió según la ASTM D4272-90.

20 La prueba de energía de perforación de una sonda se llevó a cabo usando un medidor Instron Universal que registra una lectura continua de la curva de fuerza (esfuerzo) y penetración (tirantez). Se montó firmemente una muestra de película de 6 pulgadas por 6 pulgadas (15 cm por 15 cm) a un sistema de célula de carga por compresión para exponer 4 pulgadas (10 cm) de diámetro del área de prueba. Dos láminas de HDPE de 2 pulgadas por 2 pulgadas (5 cm x 5 cm) cada una, y de aproximadamente 0,25 mil (6,35 μ m) de espesor cada una se dispusieron sueltas en la superficie de prueba. Una sonda de acero inoxidable estirada con acabado mate de 3/4 pulgadas (1,9 cm), que viajaba a una velocidad constante de 10 pulgadas/min (25 cm/min) se bajó hacia la película, y se registró y trazó una curva de esfuerzo/tirantez. La “fuerza de perforación” fue la fuerza máxima (lb o N) encontrada. La máquina se usó para integrar el área bajo la curva de esfuerzo/tirantez, que es indicativa de la energía consumida durante la penetración para la prueba de ruptura de la película, y se indica como “energía de perforación” o “energía de quiebre” (en-lb o J). La distancia de perforación de la sonda no se registró en esta prueba.

30 La polidispersidad o el índice de peso molecular (M_w/M_n) se calcula en base a la relación de peso molecular promedio en peso (M_w) y peso molecular promedio en número (M_n) por cromatografía de exclusión de tamaño.

35 La definición del Índice de Amplitud de Distribución de la Composición (CDBI), y el método para determinar el CDBI se pueden hallar en la patente estadounidense No. 5,206,075.

40 La resistencia a la adhesión en caliente se midió según el siguiente procedimiento. Las muestras de pegajosidad en caliente eran muestras de 15 mm de ancho cortadas de las películas originales. A las muestras se les colocó cinta en la parte posterior (laminación) con 2 mil de PET para evitar la ruptura en la transición del sellado y el estiramiento o la adherencia a las barras de sellado. Se empleó un Medior Hot Tack 3000, de J&B, para hacer el sellado, usando una presión de la barra de sellado de 0,5 Mpa, y un tiempo de sellado de 0,5 seg. La resistencia a la pegajosidad en caliente se determinó luego, después de un tiempo de enfriamiento de 0,4 segundos y una velocidad de desprendimiento de 200 mm/min.

45 El calibre de la película se midió según la ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración micrométrica se realizó anualmente con un bloque calibrador existente en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

50 El encogimiento (%) se determinó en la dirección de la máquina (MD) y en dirección transversal (TD) de la siguiente manera: Se corta un círculo de 100 mm de la película. Se marca la dirección de la máquina, y luego se entalca la muestra y después se calienta. La cantidad de encogimiento se mide tanto en MD como en TD, y se indica en % de encogimiento MD y % encogimiento TD.

55 La información de fusión se determina por calorimetría de barrido diferencial y se indica como datos de segunda fusión. La muestra se calienta a un índice programado de 10°C/min hasta una temperatura por encima de su intervalo de fusión. La muestra luego se enfriá a un índice programado de 10°C/min hasta una temperatura por debajo de su intervalo de cristalización. La muestra luego se vuelve a calentar (2da fusión) a un índice programado de 10°C/min.

60 En los siguientes Ejemplos, se emplearon resinas producidas por diferentes proveedores para demostrar las propiedades exclusivas y ventajosas de las composiciones de mezcla polimérica y películas de la presente invención. Se ha de entender que los valores numéricos específicos de los distintos parámetros de estas resinas descritas a continuación son valores nominales.

65 EXACT® 3132 es un plastómero elaborado usando catalizador de metalloceno en un procedimiento de polimerización de alta presión que tiene una densidad nominal de 0,903 lg/cm³, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

ES 2 290 159 T3

EXCEED™ ECD-320 es un polietileno de baja densidad lineal elaborado usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que tiene una densidad nominal de 0,9178 g/cm³, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

5 EXCEED™ ECD-321 es un copolímero VLDPE etileno/hexeno producido con metaceno en fase gaseosa con un índice de fusión nominal de 1,0 dg/min, una densidad nominal de 0,912 g/cm³, un punto de fusión nominal de 116,5°C, un CDBI de aproximadamente 60-80%, un MWD (Mw/Mn) de aproximadamente 2,5-2,6 y un caudal de fusión (I₂₁/I₂) de aproximadamente 16-18, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

10 EXCEED™ 350D60 es un polietileno de baja densidad lineal elaborado usando catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que tiene una densidad nominal de 0,918 g/cm³, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

15 ExxonMobil HDZ-198 es un HDPE de grado experimental que tiene un índice de fusión de 2,0 dg/min y una densidad nominal de 0,965 g/cm³, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

ExxonMobil LL-3001 es un polietileno de baja densidad lineal elaborado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que tiene una densidad nominal de 0,917 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 dg/min, comercializado por ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

20 Dow Affinity 1840 es un polietileno de muy baja densidad elaborado usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en solución que tiene una densidad nominal de 0,9104 g/cm³, comercializado por Dow Chemical Co.

25 Dow Attane 4201 es un polietileno de muy baja densidad elaborado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en solución que tiene una densidad nominal de 0,9132 g/cm³, comercializado por Dow Chemical Co.

30 NDA 111 es un polietileno de baja densidad y hexeno que ha sido tratado con peróxido a partir de un producto base de NDA 101 para tener un índice de fusión de 0,55 dg/min.

En las tablas de datos siguientes, se abrevian los nombres de diversas resinas comerciales EXCEED™. Cada aparición del nombre abreviado deberá interpretarse como la identificación de una resina EXCEED™ particular. EXCEED™ y EXACT® son marcas de ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

35 Ejemplo 1

Ciertas resinas de polímero VLDPE de las invenciones del presente documento se prepararon usando polimerización en fase gaseosa que emplea sistemas catalizadores de metaceno según se describe en esta memoria. Las resinas 40 de la invención se identifican a continuación en la Tabla 1 como Muestras A, G, H (EXCEED™ 321, 0,9129 g/cm³), e I. Los comonómeros utilizados para elaborar las Muestras A, G, H e I fueron etileno y hexeno. Los reactores de fase gaseosa fluidizada funcionaron para producir los copolímeros resultantes.

45 Las polimerizaciones se llevaron a cabo en los reactores de leche fluidizada en fase gaseosa continua. Los lechos fluidizados de esos reactores estaban compuestos por gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno se introdujeron debajo de cada lecho del reactor a la línea de gas de reciclado. Se introdujo el comonómero de hexeno debajo del lecho del reactor. También se introdujo un hidrocarburo inerte (isopentano) a cada reactor en la línea de gas de reciclado, para proporcionar capacidad de calor adicional a los gases de reciclado del reactor. Los caudales individuales de comonómero de etileno, hidrógeno y hexeno se controlaron para mantener 50 objetivos fijos de la composición. La concentración de los gases se midió con un cromatógrafo de gases en línea para asegurar una composición relativamente constante en la corriente gaseosa de reciclado.

55 El catalizador sólido se inyectó directamente en los lechos fluidizados usando nitrógeno purificado. Los índices del catalizador se ajustaron para mantener el índice de producción constante. Los lechos de reacción de partículas de polímero crecientes se mantuvieron en un estado fluidizado con un flujo continuo de alimentación de relleno y el gas de reciclado en cada zona de reacción. Para mantener constantes las temperaturas del reactor, la temperatura del gas de reciclado se ajustó continuamente hacia arriba o hacia abajo para acomodar cualquier cambio en el índice de generación de calor debido a la polimerización.

60 El lecho fluidizado se mantuvo a una altura constante, retirando una porción del lecho a un índice igual a la formación del producto particulado. El producto se transfirió a un recipiente purgador para eliminar los hidrocarburos atrapados.

65 Específicamente, las propiedades de ciertos polímeros de la “invención”, es decir, aquellos elaborados según los procedimientos de polimerización gaseosa correspondientes a la invención, que usan catalizadores de metaceno, se compararon con ciertos polímeros “comparativos”, es decir, polímeros elaborados según métodos que no pertenecen a esta invención.

ES 2 290 159 T3

- Haciendo referencia ahora a los ejemplos comparativos, la Muestra B se elaboró usando un polímero comparativo, específicamente, un polietileno de baja densidad lineal (EXCEEDTM 350D60, 0,9189 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La Muestra C se elaboró usando un polietileno de baja densidad lineal (ExxonMobil LL-3001, 0,9199 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La Muestra D se elaboró usando un plastómero (EXACT[®] 3132, 0,903 lg/cm³) que se elaboró usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización de alta presión. La Muestra E se elaboró usando un polietileno de muy baja densidad (Dow Attane 4201, 0,9132 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en solución. La Muestra F se elaboró usando un polietileno de muy baja densidad (Dow Affinity 1840, 0,9104 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en solución. La Muestra J se elaboró usando un polietileno de baja densidad lineal (EXCEEDTM ECD-320, 0,9178 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La Muestra K se elaboró usando un polietileno de baja densidad lineal (EXCEEDTM 350D60, 0,9183 g/cm³) que se elaboró usando un catalizador de metaceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.

15 Las densidades de las resinas, los resultados de las pruebas de los índices de fusión y los datos de caracterización se exponen en la Tabla 1 a continuación. Los ejemplos comparativos de las muestras B-F y J-K se indican en la tabla con un asterisco (*).

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLA I
Propiedades de la resina

Resina	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
Resina	m-VLDPE	m-LLDPE	ZN- m- LLDPE (EXCEED 350D60)	ZN- m- LLDPE (LL- 3001)	Plastómero (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Attane 4201)	m-VLDPE (Affinity 1840)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	m-LLDPE
Densidad (g/cm ³)											
Moldeada	0,9129	0,9189	0,9199	0,9031	0,9132	0,9104	0,9114	0,9129	0,9130	0,9178	0,9183
Reología											
MI (IE)	1,07	1,17	1,10	1,09	1,00	0,96	0,97	1,17	1,07	1,14	1,12
HLMI (I21)	18,50	19,14	30,03	18,03	30,37	35,54	17,04	18,18	17,39	18,13	17,41
Relación (I21/I2)	17,29	16,36	27,30	16,54	30,37	37,02	17,56	15,5	16,3	15,9	15,6
Expansión MI	1,12	1,08	1,17	1,01	1,14	1,23	1,10	1,13	1,13	1,12	1,13
Contenido hexeno											
% en peso	9,6	7,1					10,2	10,4	10,0	8,2	7,2
GPC-HT											

ES 2 290 159 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
Resina	m-VLDPE	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	ZN- LLDPE (LL- 3001)	Plastómero (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Attane 4201)	Affinity (1840)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-320)	m-VLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	m-LLDPE
Mn	50612	48653					52016	45411	44528	44050	46928
Mw	100908	100064					102647	101795	103827	103123	103842
Mw/Mn	1,99	2,06					1,97	2,24	2,33	2,34	2,21
Mz/Mw	1,66	1,69					1,61	1,73	1,75	1,74	1,73
Mz+1/Mw	2,46	2,52					2,29	2,66	2,71	2,65	2,66
ACD											
CDBI	64,5	6,7					55,3	71,8	66,4	62,5	72,7
% Solubles	0,6	0,6					1,1	1,2	1,2	1,7	2,3
DSC (Celsius)											
2° pico de fusión	118,34	120,70	124,56	118,00	105,68	117,83	116,50	116,07	119,37	118,03	
2° pico	103,41	109,62	99,64	123,25		101,72	100,81	100,43	106,36	107,76	
3er pico				103,62							
Delta H (J/g)	112,06	126,96	128,45	94,76	112,45	108,61	109,84	113,44	122,44	131,67	132,32

ES 2 290 159 T3

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65

	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
Resina	m-VLDPE	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	ZN- LLDPE (LL- 3001)	m- Plastómero (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Attane 4201)	m-VLDPE (Affinity 1840)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-320)	m-VLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)
Pico Cristalización									102,37	102,76	105,33
2° pico							89,42	89,96	94,87	94,51	
3er pico							60,58	61,33	64,74	66,16	
Delta H (J/g)	-	-	-96,17	-114,28	-114,41	-	-121,36	-	-132,01	-130,65	
	118,11	129,63	130,28			112,19	122,46				

ES 2 290 159 T3

Ejemplo 2

Se formaron películas de tres capas por coextrusión. La Tabla 2 muestra las condiciones de procesamiento. La Muestra 1 (comparativa) comprendió una capa interna formada por una resina de HDPE (ExxonMobil HDZ 198) que 5 tenía una densidad nominal de 0,965 g/cm³ y capas externas formadas por una resina m-VLDPE (EXCEEDTM 321) que tenía una densidad nominal de 0,912 g/cm³. La relación del espesor diana de la película de tres capas de la Muestra 1 fue una estructura 20/60/20. La Muestra 2 (inventiva) comprendió una capa interna y capas externas formadas por 10 una mezcla que comprendía 80% en peso de m-VLDPE (EXCEEDTM 321) con una densidad nominal de 0,912 g/cm³ y 20% en peso de HDPE (ExxonMobil HDZ 198) con una densidad nominal de 0,965 g/cm³. La relación de espesor diana de la película de tres capas de la Muestra 2 fue una estructura 33/33/33. La “extrusora A” fue una extrusora 15 de 2,0 pulgadas. La “Extrusora B” fue una extrusora de 2,5 pulgadas. La “extrusora C” fue una extrusora de 2,5 pulgadas. Todas las extrusoras tenían uniformemente un L/D de 30:1. Además, la “extrusora B” y la “extrusora C” tuvieron una mezcladora de piña en la punta del tornillo para mezclado intensivo. El aire enfriado se usó para el aro de aire con saliente dual y se empleó un sistema de Enfriamiento Interno para la burbuja. La boquilla tenía un diámetro de 7 pulgadas con un orificio de la boquilla de 45 mil.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 290 159 T3

TABLA 2

	Muestra 1 (Comparativa)	Muestra 2
5	Composición de la capa externa	m-VLDPE (ECD 321) 80% m-VLDPE (ECD 321) 20% HDPE (HDZ 198)
10	Densidad de resina de la capa externa, g/cm ³	0,912 80% 0,912 20% 0,965
15	MI de resina de la capa externa, g/10 min	1,0 80% 1,0 20% 2
20	Composición de la capa interna	HDPE (HDZ 198) 80% m-VLDPE (ECD 321) 20% HDPE (HDZ 198)
25	Densidad de resina de la capa interna, g/cm ³	0,965 80% 0,912 20% 0,965
30	MI de resina de la capa interna, g/10 min	2 80% 1,0 20% 2
35	Relación de espesor de la estructura	20/60/20 33/33/33
40	FPM pasada superior	127 127
45	Tensión pasada inferior	17 17
50	Rendimientos (lb/h)	220 220,8
55	Calibre (mils)	1,35 1,35
60	Ext. A	
65	P1 (psi)	4.379 4.769
	P2 (psi)	4.378 4.789
	Temp fusión (C)	204 216
	RPM	30 50
	Zona 1 (C)	176 176
	Zona 2 (C)	210 210
	Zona 3 (C)	188 188
	Zona 4 (C)	188 188
	Carga del tornillo. (C)	213 213
	Conducción de conexión (C)	212 213
	Ext. B	

ES 2 290 159 T3

		Muestra 1 (Comparativa)	Muestra 2
5	P1 (psi)	2.749	3.723
10	P2 (psi)	2.738	3.740
15	Temp fusión (C)	204	211
20	RPM	57	32
25	Zona 1 (C)	176	176
30	Zona 2 (C)	210	210,5
35	Zona 3 (C)	190	190
40	Zona 4 (C)	176	177
45	Zona 4 (C)	176	176
50	Carga del tornillo (C)	213	213
55	Conducción de conexión (C)	213	213
60	Ext. C		
	P1 (psi)	5.426	5.949
	P2 (psi)	5.400	5.946
	Temp fusión (C)	204	214
	RPM	57	28
	Zona 1 (C)	176	176
	Zona 2 (C)	210	210
	Zona 3 (C)	190	190
	Zona 4 (C)	185	185
	Zona 5 (C)	185	185
	Carga del tornillo (C)	213	213
	Conducción de conexión (C)	213	213
	Cuerpo de la boquilla (C)	213	213
	Saliente exterior (C)	232	232
	Saliente interior (C)	210	209

ES 2 290 159 T3

La Tabla 3 muestra las propiedades de las películas de la Muestra 1 y de la Muestra 2. Al comparar la Muestra 1 con la Muestra 2, la película de la Muestra 2 que comprendía una mezcla de VLDPE/HDPE de la presente invención muestra un desgarramiento Elmendorf y una resistencia al impacto de un dardo superiores, a la vez que se mantienen las altas propiedades de brillo y baja bruma.

5

TABLA 3

	Muestra (Comparativa)	Muestra 1	Muestra 2
10			
15	Composición de la capa externa	m-VLDPE (ECD 321)	80% m-VLDPE (ECD 321) 20% HDPE (HDZ 198)
20	Densidad de resina de la capa externa, g/cm ³	0,912	80% 0,912 20% 0,965
25	MI de resina de la capa externa, g/10 min	1,0	80% 1,0 20% 2
30			
35	Composición de la capa interna	HDPE (HDZ 198)	80% m-VLDPE (ECD 321) 20% HDPE (HDZ 198)
40	Densidad de resina de la capa interna, g/cm ³	0,965	80% 0,912 20% 0,965
45	MI de resina de la capa interna, g/10 min	2	80% 1,0 20% 2
50	Relación de espesor de la estructura	20/60/20	33/33/33
55			

60

65

ES 2 290 159 T3

	Muestra (Comparativa)	1	Muestra 2
5			
Calibre	1,34 (34) 20,4	1,34 (34) 11	
10 Promedio., mil (µm)			
Variación, %			
15 Impacto de dardo F-50 g/mil, (g/um)	110 (4,33)	634 (24,96)	
20 Desgarramiento Elmendorf MD, g/mil (g/um) TD, g/mil (g/um)	46 (1,81) 188	282 (11,10) 488	(19,21)
25 Resistencia a la tracción @ 3.079 (21,23) 3.818 (26,32)		1.535 (10,58) 1.770 (12,20)	
30 Rendimiento MD, psi (MPa) TD, psi (MPa)			
35 Estiramiento @ 5 6		7 7	
Rendimiento MD, % TD, %			
40 Tracción @ Falla MD, psi (MPa) TD, psi (MPa)	7.913 (54,56) 6.221 (42,89)	8602 (59,31) 8.490 (58,54)	
45 Estiramiento @ Falla MD, % TD, %	685 653	635 688	
50 1% Módulo secante MD, psi (MPa) TD, psi (MPa)	90.162 (621,65) 110.902 (764,64)	33.549 (231,31) 39.361 (271,38)	
55 Bruma, %	13	10	
Brillo	71	63	
Fuerza máxima, lb (N)	14 (62,3)	13 (57,9)	

60

65

ES 2 290 159 T3

Ejemplo 2

Se produjeron películas sopladas monocapa. Las temperaturas de la extrusora fueron de 380°F (193°C) a 390°F (199°C). La temperatura de la boquilla fue de 400°F (204°C). La Muestra 3 (comparativa) comprendió una monocapa

5 formada por un polímero LLDPE (NDA 111) que tenía una densidad de 0,918 g/cm³ y un índice de fusión de 0,55 g/10 min. Para producir el polímero LLDPE (NDA 111) se requirió entrecruzamiento de peróxido de un producto base de NDA 101 que disminuye el índice de fusión de aproximadamente 0,8 a 0,55 dg/min. La Muestra 4 (inventiva) comprendió una película monocapa formada por una mezcla que comprendía 80% en peso de m-VLDPE (EXCEEDTM 321) con una densidad nominal de 0,912 g/cm³ y un índice de fusión de 1,0 g/10 min y 20% en peso de HDPE 10 (ExxonMobil HD 7760) con una densidad nominal de 0,952 g/cm³ y un índice de fusión de 0,07 g/10 min. La mezcla tiene una densidad calculada de 0,921 g/cm³ y un índice de fusión calculado de 0,57 g/10 min que es aproximadamente igual a aquel del polímero LLDPE (NDA 111). La Tabla 4 muestra las propiedades de las películas de la Muestra 3 y la Muestra 4.

15 Al comparar la Muestra 3 con la Muestra 4, la película de la Muestra 4 que comprende la mezcla de VLDPE/HDPE de la presente invención mostró mejor resistencia a la tracción y variación de calibre que la película de la Muestra 3 que comprende un polímero LLDPE en el que la mezcla de VLDPE/HDPE y el polímero LLDPE tenían densidades e índices de fusión similares.

20 A su vez, las normas de la industria exigen que las resinas usadas en aplicaciones de geomembrana tengan un tiempo de inducción oxidativa (OIT) de más de 100 minutos según lo medido en la prueba de inhibición de oxígeno a 200°C. Dado que el entrecruzamiento de peróxido se usa para formar el polímero LLDPE (NDA 111) al índice de fusión y fuerza de fusión requeridos, el peróxido disminuye el antioxidante activo que causa los bajos números de OIT. Por lo tanto, el LLDPE (NDA 111) no puede satisfacer esta norma de la industria. Dado que la formación de la 25 mezcla de VLDPE/HDPE no requiere el uso de entrecruzamiento de peróxido, la mezcla es capaz de tener suficiente antioxidante como para satisfacer esta norma de la industria.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 290 159 T3

TABLA 4

	Muestra (Comparativa)	3	Muestra 4
5			
10	Composición	LLDPE (NDAlll)	75% m-VLDPE (ECD321) 25%HDPE (HD 7760)
15	Resina pura		
20	Índice de fusión, g/10 min	0,55	75% 1,0 25% 0,07
25	Densidad, g/cm ³	0,918	75% 0,912 25% 0,952
30	Mezcla		
35	Índice de fusión calc., g/10 min		0,57
40	Densidad calc., g/cm ³		0,921
45	Calibre		
50	Promedio, mil (μm)	3,2 (81)	3,2(81)
	Variación, %	8,3	6,6
	Desgarramiento		
	Elmendorf		
	MD, g/mil (g/μm)	204 (8,03)	286(11,3)
	TD, g/mil (g/μm)	740(29,1)	502(19,8)
	Tracción @ rendimiento		
	MD, psi (MPa)	1.351 (9,315)	1.462 (10,08)
	TD, psi (MPa)	1.444 (9,956)	1.706(11,76)

55

60

65

ES 2 290 159 T3

	Muestra (Comparativa)	3	Muestra 4
5			
10	Estiramiento de tracción @ Rendimiento MD, psi, %	7	6
15	TD, psi, %	6	5
20	Tracción @ Quiebre MD, psi (MPa)	6.818 (47,01)	8.200 (56,54)
25	TD, psi (MPa)	6.174 (42,57)	8.124 (56,01)
30	Estiramiento de tracción @ Quiebre MD, %	647	630
35	TD, %	772	672
40	Fuerza máxima de perforación, lb (N)	23,9(106)	24,4 (109)

35 Si bien el análisis anterior se refiere a determinados ejemplos, versiones y realizaciones preferidas de la presente invención, se pueden contemplar otras realizaciones de la invención sin desviarse de su alcance básico, y el alcance de cada invención descrito en esta memoria se determina a través de las reivindicaciones que siguen, incluyendo sus equivalentes.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla polimérica que comprende:

5 (a) un polímero de polietileno de muy baja densidad lineal catalizado con metalloceno que tiene:

- (i) una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³,
- (ii) un índice de amplitud de distribución de la composición de 50 a 85%,
- (iii) una distribución de peso molecular Mw/Mn de 2,0 a 3,0,
- (iv) una distribución de peso molecular Mz/Mw de menos de 2,0, y
- (v) dos picos en una medición TREF; y

10 (b) un polímero de polietileno de alta densidad que tiene una densidad mayor que 0,940 g/cm³,

20 donde la mezcla comprende 60% a 95% del polímero de polietileno de muy baja densidad y 40% a 5% del polímero de polietileno de alta densidad, en base al peso combinado total del polímero de polietileno de alta densidad y el polímero de polietileno de muy baja densidad.

25 2. La composición de mezcla polimérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de polietileno de muy baja densidad tiene una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm³.

3. La composición de mezcla polimérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de polietileno de muy baja densidad tiene una densidad de 0,910 a 0,915 g/cm³.

30 4. La composición de mezcla polimérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de polietileno de muy baja densidad es un copolímero de etileno y por lo menos un comonómero que consiste en alfaolefinas C₃ a C₁₂.

5. La composición de mezcla polimérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de polietileno de alta densidad tiene un índice de fusión determinado según la ASTM 0-1238-95 de 0,01 g/10 min. a 45 g/10 min.

35 6. La composición de mezcla polimérica según la reivindicación 1, en la que el polímero de polietileno de muy baja densidad tiene un índice de fusión de por lo menos 5 g/10 min.

40 7. Una película monocapa que comprende la composición de mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

8. La película monocapa según la reivindicación 7, en la que la película monocapa es una película fundida.

9. La película monocapa según la reivindicación 7, en la que la película monocapa es una película soplada.

45 10. Una película multicapa que comprende la composición de mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

50 11. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al impacto de un dardo de 150 g/mil (5,9 g/μm) o más, donde la resistencia al impacto de un dardo se mide según la ASTM 01709-98, excepto que el calibre de la película se haya medido según la ASTM 0374-94, método C.

55 12. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al impacto de un dardo de 600 g/mil (24 g/μm) o más.

13. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección de la máquina de 50 g/mil (2,0 g/μm) o más, donde la resistencia al desgarramiento Elmendorf se mide según la ASTM 01922-94^a, excepto que el calibre de la película se haya medido según la ASTM 0374-94, método C.

60 14. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección de la máquina de 250 g/mil (9,8 g/μm) o más.

15. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección transversal de 200 g/mil (7,9 g/μm) o más.

65 16. La película multicapa según la reivindicación 10, en la que la película multicapa tiene una resistencia al desgarramiento Elmendorf en dirección transversal de 450 g/mil (18 g/μm) o más.

ES 2 290 159 T3

17. Un artículo que comprende un sustrato y una película que comprende la mezcla de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el sustrato está envuelto, recubierto o laminado con la película.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65