

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 579**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2018** **E 20185006 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023** **EP 3744783**

54 Título: **Combinaciones de polietilenos de baja densidad lineales**

30 Prioridad:

**31.05.2017 US 201762512865 P**

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

**12.03.2024**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)**  
**5555 San Felipe Suite 1950**  
**Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**CHANDAK, SWAPNIL B. y**  
**BORSE, NITIN**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 961 579 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

Combinaciones de polietilenos de baja densidad lineales

5 **Campo**

El campo incluye combinaciones de polietileno de baja densidad lineal y composiciones que contienen las mismas, métodos de preparación y uso de las mismas, y artículos y películas fabricados.

10 **Introducción**

Un polietileno de baja densidad lineal ("LLDPE") es una macromolécula sustancialmente lineal compuesta por unidades monoméricas de etileno y unidades comonoméricas de alfa-olefina. Las unidades comonoméricas típicas utilizadas en el comercio derivan de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Un LLDPE se puede distinguir de un polietileno de baja densidad ("LDPE") convencional de varias maneras. Sus respectivos procesos de fabricación son diferentes. El LLDPE no tiene sustancialmente ninguna ramificación de cadena larga detectable por cada 1000 átomos de carbono, mientras que el LDPE convencional contiene ramificación de cadena larga. El LLDPE tiene una molecular weight distribution (distribución de peso molecular - MWD) más estrecha con respecto a la MWD del LDPE. El LLDPE tiene diferentes propiedades reológicas y mecánicas respectivas, tales como la resistencia a la tracción o la resistencia a la perforación de la película.

US-2014/0179873 A1 de P. Lam, y col. (LAM) se refiere a una combinación de polímeros que comprende un primer y segundo copolímero de polietileno. La combinación se puede convertir en una película.

25 KR 2016062727A y KR2014002351 A se refieren a polietilenos y películas.

WO-A-2016/091679 se refiere a una composición de polietileno que comprende el 20-90 % en peso de un LLDPE A y el 80-10 % en peso de un LLDPE B, en donde (i) el LLDPE A se puede obtener mediante un proceso para producir un copolímero de etileno y otra  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta Avanzado, (ii) el LLDPE B se puede obtener mediante un proceso para producir un copolímero de etileno y otra  $\alpha$ -olefina en presencia de un catalizador de metalloceno.

EP-A-1.854.841 se refiere a una película, por ejemplo, una película de monocapa o multicapa, o una composición polimérica que comprende al menos un LLDPE producido en un solo sitio (mLLDPE) y un copolímero de acrilato de etileno.

35 **Resumen**

Los presentes inventores reconocieron un problema que perjudica la fabricación y el rendimiento de las películas de LLDPE anteriores. Las películas pueden tener una resistencia a la perforación de la película deficiente. También pueden tener una resistencia al desgarro y/o un límite elástico a la tracción deficientes en machine direction (dirección longitudinal - MD) y/o en cross direction (dirección transversal - CD).

La solución técnica a este problema no era obvia. Los intentos anteriores para mejorar (aumentar) la resistencia a la perforación de películas de polietileno fracasaron o empeoraron (disminuyeron) el módulo o el impacto del dardo. Entonces, un problema que se ha de resolver es descubrir una película de LLDPE que tenga una resistencia a la perforación de la película mejorada (aumentada), preferiblemente sin empeorar el módulo ni/o el impacto del dardo.

La solución técnica de los presentes inventores a este problema incluye una combinación de polietileno (combinación de la invención) que comprende una dispersión uniforme de los constituyentes (A) y (B): (A) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de Ziegler-Natta (ZN-LLDPE) y (B) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de metalloceno (MCN-LLDPE). Los presentes inventores descubrieron que cuando el ZN-LLDPE tiene una primera combinación de propiedades y el MCN-LLDPE tiene una segunda combinación de propiedades, y el ZN-LLDPE y el MCN-LLDPE se mezclan uniformemente en determinadas cantidades relativas, el resultado es una combinación que tiene una resistencia a la perforación potenciada (aumentada) con respecto a la resistencia a la perforación que se esperaría para la combinación basada en la resistencia a la perforación de películas comparativas compuestas por ZN-LLDPE solo o MCN-LLDPE solo. También pertenecen a la invención una composición de polietileno que comprende la combinación de la invención y al menos un aditivo que no es (A) o (B) (composición de la invención), un método para preparar la combinación, un método de conformación de la mezcla en un artículo y un artículo fabricado compuesto por o preparado a partir de la combinación o composición.

60 **Descripción detallada**

El Resumen y el Resumen de la invención se incorporan en el presente documento por referencia.

65 La "resistencia a la perforación potenciada" para la combinación de la invención se describe con respecto a la resistencia a la perforación de una primera película comparativa compuesta por el (A) ZN-LLDPE solo (película del

100 % en peso de ZN-LLDPE/0 % en peso de MCN-LLDPE) y resistencia a la perforación de una segunda película comparativa compuesta por el (B) MCN-LLDPE solo (película del 0 % en peso de ZN-LLDPE/100 % en peso de MCN-LLDPE). Se mide la resistencia a la perforación de la película comparativa y de la invención según la norma ASTM D5748 - 95(2012). Se expresan los valores de resistencia a la perforación en Julios por centímetro cúbico ( $\text{J}/\text{cm}^3$ ).  
 5 1,000  $\text{J}/\text{cm}^3 = 12,09$  pie-libras-fuerza por pulgada cúbica ( $\text{pie} \cdot \text{lb}/\text{pulgada}^3$ ) y viceversa  $1,000 \text{ pie} \cdot \text{lb}/\text{pulgada}^3 = 0,08274 \text{ J}/\text{cm}^3$ . A modo de comparación, se utiliza una película que tenga un espesor de película de 0,0127 milímetros (mm, 0,500 mil). Como alternativa, se pueden comparar películas de otros espesores, tales como 0,0254 mm (1,00 mil), 0,0381 mm (1,50 mil), 0,0508 mm (2,00 mil) o 0,0635 mm (2,50 mil). Se representan los valores de resistencia a la perforación para la primera y la segunda película comparativas en un eje y frente a sus respectivas  
 10 concentraciones de fracción de peso en un eje x. Se dibuja una línea de tendencia comparativa (recta) desde el valor de resistencia a la perforación de la primera película comparativa (100 % en peso de ZN-LLDPE/0 % en peso de MCN-LLDPE) hasta el valor de resistencia a la perforación de la segunda película comparativa (0 % en peso de ZN-LLDPE /100 % en peso de MCN-LLDPE). Después, se representan los valores de resistencia a la perforación para las combinaciones de (A) ZN-LLDPE y (B) MCN-LLDPE. En ausencia de cualquier potenciación, se esperaría que los  
 15 valores de resistencia a la perforación para las combinaciones (por ejemplo, 75 % en peso de ZN-LLDPE/25 % en peso de MCN-LLDPE, 50 % en peso de ZN-LLDPE/50 % en peso de MCN-LLDPE y 25 % en peso de ZN-LLDPE/75 % en peso de MCN-LLDPE) se encontraran sobre la línea de tendencia comparativa.

Sin embargo, impredeciblemente, los valores de resistencia a la perforación para la combinación de la invención están por encima de la línea de tendencia comparativa. Por lo tanto, la combinación de la invención tiene una “resistencia a la perforación potenciada”. El grado de la potenciación, indicado por la distancia por encima de la línea de tendencia comparativa, puede expresarse como un valor de resistencia a la perforación absoluto en  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente, por un aumento porcentual por encima de la línea de tendencia comparativa. Si un valor de resistencia a la perforación para cualquier realización particular de una combinación de polietileno se encuentra en o por debajo de su línea de  
 20 tendencia comparativa, esa realización particular no se incluye en el presente documento.

En algunos aspectos, las realizaciones de la combinación de la invención se encuentran dentro de un intervalo de concentraciones de fracción de peso, en donde el ZN-LLDPE (A) es del 15 al 75 por ciento en peso (% en peso) del peso total de (A) y (B), y el MCN-LLDPE (B) es del 85 al 25 % en peso del peso total de (A) y (B). Sin embargo, las  
 30 realizaciones de la combinación de la invención no están restringidas a estos intervalos de concentración de fracción en peso, siempre que se caractericen por valores de resistencia a la perforación que estén por encima de sus respectivas líneas de tendencia comparativas.

Algunas realizaciones de la invención se describen a continuación. En el presente documento, se describen  
 35 realizaciones adicionales.

La presente invención proporciona una combinación de polietileno que comprende una dispersión uniforme de los constituyentes (A) y (B): (A) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de Ziegler-Natta (ZN-LLDPE) y (B) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de metalloceno (MCN-LLDPE); en donde  
 40 el (A) ZN-LLDPE es del 15 al 75 por ciento en peso (% en peso) del peso total de (A) y (B), y el (B) MCN-LLDPE es del 85 al 25 % en peso del peso total de (A) y (B); en donde, por sí mismo, (A) se caracteriza independientemente por las propiedades (i) a (ii): (i) una densidad de 0,905 a 0,930 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), medida según la norma ASTM D792-13; y (iii) una cantidad no detectable de ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono (“Índice LCB”), medida según el método de ensayo LCB (que se describe más adelante); y en donde, por sí  
 45 mismo, (B) se caracteriza independientemente por las propiedades (i) a (ii): (i) una densidad de 0,905 a 0,930  $\text{g}/\text{cm}^3$ , medida según la norma ASTM D792-13; y (iii) una cantidad no detectable de ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono (“Índice LCB”), medida según el método de ensayo LCB (que se describe más adelante); con la condición de que la densidad del constituyente (B) esté dentro de  $\pm 0,003 \text{ g}/\text{cm}^3$ , alternativamente  $\pm 0,002 \text{ g}/\text{cm}^3$ , alternativamente  $\pm 0,001 \text{ g}/\text{cm}^3$  de la densidad del constituyente (A); y en donde el ZN-LLDPE (A) tiene unidades comonoméricas de 1-hexeno y un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1 \text{ g}/10 \text{ min}$  (“I<sub>2</sub>”, 190 °C, 2,16 kg) medido según la norma ASTM D1238-04, y el MCN-LLDPE (B) tiene un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1 \text{ g}/10 \text{ min}$  (“I<sub>2</sub>”, 190 °C, 2,16 kg), medido según la norma ASTM D1238-04.

La combinación de poliolefina también se puede caracterizar por una de las limitaciones (i) a (iii): (i) cada uno de los ZN-LLDPE y MCN-LLDPE se caracteriza independientemente por una densidad de  $0,918 \pm 0,003 \text{ g}/\text{cm}^3$ ; (ii) la densidad del constituyente (B) está dentro de  $\pm 0,001 \text{ g}/\text{cm}^3$  de la densidad del constituyente (A); o (iii) tanto (i) como (ii).  
 55

La presente invención también proporciona un método para preparar la combinación de poliolefina según se define en la presente memoria, comprendiendo el método: (a) poner en contacto partículas sólidas individuales y/o una masa fundida individual del constituyente (A) con partículas sólidas individuales y/o una masa fundida individual del constituyente (B) para proporcionar una mezcla inicial de (A) y (B); (b) calentar cualesquiera partículas sólidas de (A) y cualesquiera partículas sólidas de (B) en la mezcla inicial por encima de su temperatura de fusión para proporcionar una masa fundida completa de los constituyentes (A) y (B); (c) combinar la masa fundida completa en un grado uniforme para proporcionar la combinación de poliolefina como una combinación fundida uniforme de composición constante de (A) y (B) en su totalidad. Si la mezcla inicial no contiene ninguna partícula sólida de (A) y/o (B), entonces la etapa (b) es innecesaria y puede omitirse si se desea. La expresión “partículas sólidas individuales y/o una masa  
 60  
 65

fundida individual” significa partículas sólidas individuales, una masa fundida individual o una combinación de las mismas. Por ejemplo, véase el Método 1 de preparación de combinación y película más adelante.

- 5 El método puede comprender además (d) enfriar la combinación fundida uniforme hasta una temperatura por debajo de su temperatura de solidificación, proporcionando de este modo la combinación de poliolefina como un sólido de composición constante de (A) y (B) en su totalidad.

10 La presente invención también proporciona una composición de poliolefina que comprende la combinación de poliolefina según se define en la presente memoria, o la combinación de poliolefina preparada por el método según se define en la presente memoria, y al menos un aditivo (constituyente) (C) a (M): (C) un lubricante; (D) un coadyuvante de procesamiento de polímeros; (E) un antioxidante; (F) un desactivador de metales; (G) un inhibidor de la degradación promovida por la luz ultravioleta (“estabilizador frente a UV”); (H) un agente de deslizamiento; (I) un estabilizador de amina impedida; (J) un agente antibloqueo; (K) un colorante; (L) un agente antivaho; y (M) un agente antiestático; con la condición de que la cantidad total del al menos un aditivo sea del > 0 al 5 % en peso de la composición de poliolefina y la combinación de poliolefina sea del < 100 al 80 % en peso de la composición de poliolefina.

20 La presente invención también proporciona un método para preparar la composición de poliolefina según se define en la presente memoria, comprendiendo el método poner en contacto la combinación de poliolefina con el al menos un aditivo (C) a (M) para proporcionar la composición de poliolefina.

25 La presente invención también proporciona un artículo fabricado que comprende una forma conformada de la combinación de poliolefina según se define en la presente memoria, preparada la combinación de poliolefina por el método según se define en la presente memoria en el aspecto 4 o 5, o la composición de poliolefina según se define en la presente memoria.

La presente invención también proporciona una película de polietileno de la combinación de poliolefina según se define en la presente memoria o la combinación de poliolefina preparada por el método según se define en la presente memoria.

30 La presente invención también proporciona un método para preparar una película de polietileno, comprendiendo el método restringir en una dimensión la combinación de polietileno según se define en la presente memoria o la combinación de polietileno preparada por el método según se define en la presente memoria o la composición de poliolefina según se define en la presente memoria, proporcionando de este modo la película de polietileno. Por ejemplo, véase el Método 1 de preparación de combinación y película más adelante.

35 Todas las propiedades descritas en el presente documento se miden según sus respectivos métodos de ensayo convencionales que se describen más adelante, a menos que se indique explícitamente lo contrario. La densidad se mide según la norma ASTM D792-13. El índice de fluidez ( $I_2$ ) se mide según la norma ASTM D1238-04 (190 °C, 2,16 kg).

40 Combinación de poliolefina. La combinación de poliolefina comprende una dispersión uniforme de los constituyentes (A) y (B). La expresión “dispersión uniforme” se refiere a los constituyentes (A) y (B) como que están mezclados o combinados entre sí en un grado uniforme, de manera que el material resultante tiene una composición constante de (A) y (B) en su totalidad. La dispersión uniforme de (A) y (B) puede ser líquida (masa fundida) o sólida. La dispersión uniforme puede contener además un producto de una reacción de parte de (A) con parte de (B) para formar el producto (A)-(B).

45 En la combinación de poliolefina, la cantidad relativa de (A) está en el intervalo del 15 al 75 % en peso, y (B), en el intervalo del 85 al 25 % en peso, alternativamente (A) puede estar en el intervalo del 25 al 75 % en peso, y (B), en el intervalo del 75 al 25 % en peso; todo basado en el peso total de (A) y (B).

50 En la combinación de poliolefina, la dispersión uniforme de (A) y (B) se caracteriza por sus propias propiedades, que son diferentes de dichas propiedades de (A) o (B) solos, o de una mezcla de partículas individuales de (A) y partículas individuales de (B), tales como una combinación de gránulos de (A) y gránulos de (B). La combinación de la invención puede incluir al menos una propiedad potenciada, con respecto a la de (A) o (B) solos, que incluye (i) la resistencia a la perforación de la película. Una potenciación adicional opcional puede incluir al menos una, alternativamente al menos dos propiedades (ii) a (iii): (ii) resistencia al desgarre y (iii) límite elástico a la tracción. Opcionalmente, la al menos una propiedad potenciada puede incluir además el módulo y/o el impacto del dardo. Una potenciación adicional opcional puede incluir al menos una propiedad óptica seleccionada de claridad óptica potenciada (aumentada) (claridad Zebedee), brillo potenciado (aumentado) y turbidez potenciada (disminuida).

60 En algunos aspectos, la combinación de poliolefina se caracteriza además independientemente por una de las limitaciones (iv) a (vi): (iv) una distribución de comonomero normal medida según el Método de ensayo de Gel Permeation Chromatography (cromatografía de permeación en gel - GPC) (que se describe más adelante).

65 Como alternativa o además de las propiedades anteriores, la combinación de poliolefina se puede caracterizar por su composición química, distribución de composición química (CCD), densidad, viscosidad en estado fundido ( $\eta$ ), índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg), temperatura o temperaturas de transición de fusión, distribución de peso molecular

(MWD =  $M_w/M_n$ ), peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), o una combinación de dos cualesquiera o más de los mismos.

La combinación de poliolefina puede tener una composición química atómica que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en C, H y restos de los catalizadores de Ziegler-Natta y de metalloceno. La composición química atómica del resto del catalizador de Ziegler-Natta puede consistir esencialmente en, o consistir alternativamente en Ti, Mg y Cl. La composición química atómica del resto del catalizador de metalloceno puede consistir esencialmente en o alternativamente consistir en un metal del Grupo 4 (por ejemplo, Ti, Zr o Hf), C, H y, opcionalmente, Cl, O y/o N.

La combinación de poliolefina puede tener una densidad de 0,915 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,920 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,003 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,002 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,001 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 g/cm<sup>3</sup>, todos medidos según la norma ASTM D792-13.

La combinación de poliolefina puede tener un índice de fluidez  $I_2$  de 0,5 a 2,04 g/10 min, alternativamente de 0,5 a 1,99 g/10 min, alternativamente de 0,6 a 1,4 g/10 min, alternativamente de 0,9 a 1,1 g/10 min, todos medidos según la norma ASTM D1238-04. El índice de fluidez del constituyente (B) puede estar dentro de ± 0,3 g/10 min, alternativamente dentro de ± 0,2 g/10 min, alternativamente dentro de ± 0,1 g/10 min, del índice de fluidez del constituyente (A).

La combinación de poliolefina puede no tener una cantidad detectable de ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono ("índice LCB"), medida según el método de ensayo LCB (que se describe más adelante). La combinación de poliolefina puede caracterizarse por la resistencia a la perforación de la película que se describe más adelante.

La combinación de poliolefina puede caracterizarse por al menos una de las propiedades (ii) a (iii): (ii) resistencia al desgarre (MD o CD) de 10 a 1.000 gramos por 25 micrómetros (g/25 µm), alternativamente de 20 a 900 g/25 µm, alternativamente de 50 a 500 g/25 µm, y (iii) límite elástico a la tracción (MD o CD) de 5 a 15 megapascuales (MPa), alternativamente de 6 a 14 MPa, alternativamente de 7 a 13 MPa. Las propiedades también pueden incluir el impacto del dardo de 0 a 2.000 gramos (g), alternativamente de 1 a 1.500 g, alternativamente de 5 a 1.000 g y/o el módulo de 100 a 400 MPa.

Alternativa o adicionalmente, la combinación de poliolefina puede caracterizarse por las características del constituyente (A), del constituyente (B), o tanto de (A) como de (B), antes de la combinación. Antes de la combinación, cada uno de (A) y (B) puede caracterizarse independientemente por su composición química, CCD, densidad, viscosidad en estado fundido ( $\eta$ ), índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg), temperatura de transición de fusión, MWD ( $M_w/M_n$ ),  $M_n$ ,  $M_w$ , o una combinación de dos o más de los mismos. Los constituyentes (A) y (B) de la combinación de poliolefina están compuestos por macromoléculas. Las macromoléculas de (A), (B), o tanto (A) como (B), independientemente pueden consistir en átomos de carbono e hidrógeno. Como tales, las macromoléculas (A) y/o (B) independientemente pueden estar libres de otros heteroátomos (por ejemplo, halógeno, N, O, S, Si y P). En algunos aspectos, (A) y (B) se caracterizan independientemente por sus índices de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) y densidades que se describen más adelante. Por ejemplo, en algunos aspectos (A) tiene un índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) de 0,5 a 1,99 g/10 min y (B) tiene un índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) de 0,5 a 2,04 g/10 min; alternativamente, (B) tiene un índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) de 0,5 a 1,99 g/10 min y (A) tiene un índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) de 0,5 a 2,04 g/10 min; alternativamente cada uno tanto de (A) como (B) tiene un índice de fluidez ( $I_2$ , 190 °C, 2,16 kg) de 0,5 a 1,99 g/10 min.

Constituyente (A): Polietileno lineal de baja densidad preparado con catalizador de Ziegler-Natta (ZN-LLDPE). El ZN-LLDPE se fabrica mediante la copolimerización de etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta tal como  $TiCl_4$  dispuesto en un soporte de  $MgCl_2$  en forma de partículas. Los catalizadores de Ziegler-Natta son bien conocidos e incluyen los componentes y sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta en la columna 12, líneas 13 a 49; columna 12, línea 58, a columna 13, línea 25; y los cocatalizadores en la columna 13, línea 31 a la columna 14, línea 28, del documento US-7.122.607 B2 de Robert O. Hagerty, y col. El proceso de copolimerización es generalmente bien conocido y puede ser un proceso en fase de suspensión, en fase de solución o en fase gaseosa. Por ejemplo, un proceso en fase gaseosa adecuado se encuentra en la columna 25, línea 59, a la columna 26, línea 21, y en la columna 33, línea 32, a la columna 35, línea 56, del documento US-7.122.607 B2.

El comonómero de alfa-olefina usado para preparar (A) es 1-hexeno. (A) puede caracterizarse por su contenido de monómero (es decir, contenido de monómero de etileno) y contenido de comonómero (es decir, contenido de comonómero de alfa-olefina). Las unidades comonoméricas de (A) son unidades comonoméricas de 1-hexeno.

(A) puede tener una densidad de 0,905 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,915 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,920 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,003 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,002 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 ± 0,001 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 g/cm<sup>3</sup>, todos medidos según la norma ASTM D792-13. (A) tiene un índice de fluidez  $I_2$  de 0,9 a 1,1 g/10 min, todos medidos según la norma ASTM D 1238-04. (A) puede tener un  $M_w$  de 1.000 a 1.000.000 gramos por mol (g/mol), alternativamente de 10.000 a 500.000 g/mol,

alternativamente de 20.000 a 200.000 g/mol. (B) puede tener una MWD ( $M_w/M_n$ ) de 3,0 a 25, alternativamente de 4 a 20, alternativamente de 5 a 10.

Los ejemplos de (A) están disponibles en el mercado e incluyen LLDPE DFDA 7047NT 7 de DOW; FORMOLENE L42022B de Formosa Plastics; HIFOR LF1021 y NOVAPOL TD-9022 de Westlake Chemical Corporation; y polietileno MARFLEX 7109 de Chevron Phillips.

Constituyente (B): polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de metalloceno (MCN-LLDPE). El MCN-LLDPE se fabrica mediante la copolimerización de etileno y un comonomero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de metalloceno tal como circonoceno. Los catalizadores de metalloceno son bien conocidos e incluyen los componentes y sistemas de catalizadores de metalloceno en la columna 14, línea 30, a la columna 20, línea 67; y los activadores y métodos de activador en la columna 21, línea 1 a la columna 25, línea 57, del documento US-7.122.607 B2. El proceso de copolimerización es generalmente bien conocido y puede ser un proceso en fase de suspensión, en fase de solución o en fase gaseosa. Por ejemplo, un proceso en fase gaseosa adecuado se encuentra en la columna 25, línea 59, a la columna 26, línea 21, y en la columna 33, línea 32, a la columna 35, línea 56, del documento US-7.122.607 B2.

El comonomero de alfa-olefina utilizado para preparar (B) puede ser una alfa-olefina ( $C_3$ - $C_{20}$ ), alternativamente una alfa-olefina ( $C_{11}$ - $C_{20}$ ), alternativamente una alfa-olefina ( $C_3$  a  $C_{10}$ ), alternativamente una alfa-olefina ( $C_4$ - $C_8$ ), alternativamente 1-butenio o 1-hexeno, alternativamente 1-butenio, alternativamente 1-hexeno, alternativamente 1-octeno. (B) puede caracterizarse por su contenido de monómero (es decir, contenido de monómero de etileno) y contenido de comonomero (es decir, contenido de comonomero de alfa-olefina). Las unidades comonoméricas de alfa-olefina de (B) pueden ser unidades comonoméricas de 1-butenio, alternativamente unidades comonoméricas de 1-hexeno, alternativamente unidades comonoméricas de 1-octeno. El comonomero de alfa-olefina utilizado para preparar (B) puede ser el mismo que la alfa-olefina utilizada para preparar (A), alternativamente puede ser diferente.

(B) puede caracterizarse por el catalizador molecular utilizado para prepararlo. El catalizador molecular puede ser un metalloceno, alternativamente un circonoceno, alternativamente un catalizador de geometría restringida.

(B) tiene una densidad de 0,905 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,915 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,920 a 0,926 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918  $\pm$  0,003 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918  $\pm$  0,002 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918  $\pm$  0,001 g/cm<sup>3</sup>, alternativamente de 0,918 g/cm<sup>3</sup>, todos medidos según la norma ASTM D792-13. (B) tiene un índice de fluidez I<sub>2</sub> de 0,9 a 1,1 g/10 min, todos medidos según la norma ASTM D 1238-04. (B) puede tener un  $M_w$  de 1.000 a 1.000.000 g/mol, alternativamente de 10.000 a 500.000 g/mol, alternativamente de 20.000 a 200.000 g/mol. (B) puede tener una MWD ( $M_w/M_n$ ) de > 2,00 a 3,0, alternativamente de 2,01 a 2,9, alternativamente de 2,1 a 2,5.

Los ejemplos de (B) están disponibles en el mercado e incluyen EXCEED 1018HA de ExxonMobil, ELTEX PF6012AA de Ineos; Polietileno MARFLEX D170Dk de Chevron Phillips; mLLDPE SUPEER 8118(L) de Sabic; y Polietileno LUMICENE M 1810 EP de TOTAL.

Composición de poliolefina. La composición de poliolefina comprende la combinación de poliolefina y al menos un aditivo, tal como el aditivo (C) a (M) descrito anteriormente. La composición de la invención independientemente puede, alternativamente puede no tener, una composición constante de la combinación de la invención y/o del al menos un aditivo en su totalidad. En algunos aspectos, la composición de poliolefina comprende al menos uno del lubricante (C). Los lubricantes adecuados son carbowax y estearatos metálicos, un coadyuvante (D) de procesamiento de polímeros (por ejemplo, Dunamar FX), un antioxidante (E) tal como un antioxidante primario o una combinación de antioxidantes primarios y secundarios, un desactivador (F) de metales, un estabilizador (G) frente a UV (por ejemplo, sílice o negro de humo) y un agente deslizante (H), un estabilizador (I) de amina impedida, un agente antibloqueo (J), un colorante (K), un agente antivaho (L) y un agente (M) antiestático. Una cantidad adecuada de cada uno de los aditivos puede ser del > 0 al 5 por ciento en peso (% en peso), alternativamente del 0,5 al 5 % en peso, alternativamente del 1 al 2 % en peso. El peso total de todos los constituyentes, incluyendo los aditivos, en la composición de poliolefina es del 100,00 % en peso.

La combinación de poliolefina y la composición de poliolefina pueden estar sustancialmente libres de, o alternativamente pueden no contener, una poliolefina distinta de los constituyentes (A) y (B). Por ejemplo, puede estar sustancialmente libre de, o alternativamente no contener, un polietileno convencional de baja densidad (LDPE), un polietileno de densidad media (MDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), una poli(alfa-olefina), un copolímero de etileno/éster carboxílico insaturado, un poliorganosiloxano, un poli(alquilenglicol) o un poliestireno.

La composición de poliolefina se puede preparar mediante cualquier método adecuado siempre que (A) y (B) se combinen para proporcionar la combinación de poliolefina. El (A) y el (B) pueden combinarse como se describe en el presente documento antes de ponerse en contacto con cualquier aditivo. Es decir, se puede preparar la combinación de poliolefina que contiene la mezcla uniforme de (A) y (B), y después se puede poner en contacto la mezcla uniforme con cualquier aditivo opcional (C) a (L). Alternativamente, (A) y (B) pueden combinarse como se describe en el presente documento en presencia de uno o más aditivos opcionales (C) a (L), si los hay, para proporcionar una realización de la combinación de poliolefina que además contenga los uno o más aditivos. Normalmente para (C), se

prepara la combinación de poliolefina y después se añade el peróxido orgánico (C) a la combinación de poliolefina para proporcionar la composición de poliolefina.

5 Para facilitar la mezcla de una combinación de poliolefina preformada de los constituyentes (A) y (B) con el aditivo o aditivos, el aditivo o aditivos pueden proporcionarse en forma de mezcla maestra de aditivo, es decir, una dispersión de aditivo o aditivos en una resina portadora. Antes de preparar la combinación de poliolefina preformada, parte de (A) o (B), o después parte de la combinación de poliolefina preformada de (A) y (B), puede reservarse para su uso como resina portadora.

10 Método para preparar la combinación de polietileno. "Partículas sólidas individuales y/o una masa fundida individual" significa partículas sólidas individuales, una masa fundida individual o una combinación de las mismas. En algunos aspectos, la etapa (a) comprende combinar en seco partículas sólidas individuales que consisten esencialmente en o que alternativamente consisten en (A) con partículas sólidas individuales que consisten esencialmente en o que alternativamente consisten en (B) para proporcionar un aspecto de la mezcla inicial que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en partículas sólidas de (A) y partículas sólidas de (B). Como se ha utilizado anteriormente, "que consiste esencialmente en" significa que uno o más aditivos (C) a (L) pueden estar presentes, pero que otras poliolefinas están ausentes. En algunos aspectos, la etapa (a) comprende combinar por fusión una masa fundida que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en (A) con una masa fundida que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en (B) para proporcionar un aspecto de la mezcla inicial que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en una masa fundida de (A) y una masa fundida de (B). En algunos aspectos, la etapa (a) es una combinación de los dos aspectos anteriores. La cantidad de (A) y la cantidad de (B) utilizadas en el método pueden medirse y seleccionarse para proporcionar un aspecto de la combinación de polietileno que tenga un % en peso específico de (A) en el intervalo del 15 al 75 % en peso y un % en peso específico de (B) en el intervalo del 85 al 25 % en peso, basado en el peso total de (A) y (B), o cada uno en uno cualquiera de los intervalos alternativos de los mismos descritos anteriormente.

En el método para preparar la combinación de polietileno, en algunos aspectos, la etapa (b) comprende calentar un aspecto de la mezcla inicial de la etapa (a) que contiene partículas sólidas de (A) que tienen una primera temperatura de fusión y/o calentar partículas sólidas de (B) que tienen una segunda temperatura de fusión por encima de la más alta de las temperaturas de fusión primera y segunda para proporcionar la fusión total de (A) y (B). El aspecto de la mezcla inicial también puede contener, alternativamente puede no contener, una masa fundida parcial de (A) y/o una masa fundida parcial de (B). En algunos aspectos, el calentamiento de la etapa (b) se realiza en una extrusora tal como una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo configurado con un dispositivo de calentamiento.

35 En algunos aspectos, la etapa (b) del método para preparar la combinación de polietileno es innecesaria si la etapa (a) comprende combinar por fusión una masa fundida que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en (A) con una masa fundida que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en (B) para proporcionar un aspecto de la mezcla inicial que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en una masa fundida de (A) y una masa fundida de (B). En estos últimos aspectos la mezcla inicial de la etapa (a) está libre de partículas sólidas de (A) y (B).

En el método para preparar la combinación de polietileno, en algunos aspectos, la etapa (c) comprende el uso de la extrusora (por ejemplo, la extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo) para combinar la fusión total de la etapa (b) en un grado uniforme a fin de proporcionar la combinación de poliolefina como una combinación fundida uniforme de composición constante de (A) y (B) en su totalidad.

En el método para preparar la combinación de polietileno, en algunos aspectos, la etapa (d) comprende el enfriamiento pasivo (enfriamiento natural sin usar energía), alternativamente el enfriamiento activo (utilizando energía para eliminar el calor) de la combinación fundida uniforme a una temperatura por debajo de su temperatura de solidificación, proporcionando de este modo la combinación de poliolefina como una dispersión uniforme sólida de composición constante de (A) y (B) en su totalidad. El enfriamiento se puede realizar a una velocidad controlada durante el intervalo de temperatura en el que se solidifica la combinación de polietileno o sus constituyentes (A) y (B), controlando de este modo la morfología de la combinación de polietileno solidificada.

55 La película de polietileno. En algunos aspectos, la película de polietileno tiene un espesor de 0,0102 a 0,254 mm (0,400 mil a 10 mil), alternativamente de 0,01143 mm a 0,254 mm (0,450 mil a 10 mil), alternativamente de 0,01143 mm a 0,127 mm (0,450 mil a 5,00 mil), alternativamente de 0,01143 mm a 0,0762 mm (0,450 mil a 3,00 mil), alternativamente de 0,0127 mm a 0,0635 mm (0,500 mil a 2,50 mil). En algunos aspectos, la película de polietileno se prepara como un aspecto del método para preparar la combinación o composición de polietileno. En dichos aspectos, la película de polietileno se puede preparar después de la etapa (c) de combinación y antes de la etapa (d) de enfriamiento, ambas del método para preparar la combinación o composición de polietileno. En algunos de dichos aspectos, la película de polietileno se prepara mediante un método que comprende: (a) combinar en seco partículas sólidas individuales que consisten esencialmente en o que alternativamente consisten en (A) con partículas sólidas individuales que consisten esencialmente en o que alternativamente consisten en (B) para proporcionar un aspecto de la mezcla inicial que consiste esencialmente en o que alternativamente consiste en partículas sólidas de (A) y partículas sólidas de (B); (b) calentar la mezcla inicial para proporcionar la fusión total de los constituyentes (A) y (B);

(c) combinar la masa fundida completa en un grado uniforme para proporcionar la combinación de poliolefina como una combinación fundida uniforme de composición constante de (A) y (B) en su totalidad; (d) soplar la combinación fundida uniforme para formar una película y enfriar la misma para proporcionar la combinación de poliolefina como un aspecto de película de polietileno del artículo fabricado.

La película de polietileno puede prepararse utilizando cualquier máquina de línea de película soplada configurada para preparar películas de polietileno. La máquina puede configurarse con una tolva de alimentación en comunicación fluida con una extrusora en comunicación de calentamiento con un dispositivo de calentamiento capaz de calentar un polietileno en la extrusora a una temperatura de hasta 500 °C. (por ejemplo, 430 °C), y en donde la extrusora está en comunicación fluida con una matriz que tiene un diámetro interior de 20,3 centímetros (8 pulgadas) y un hueco de matriz fijo (por ejemplo, 1,778 mm de hueco (70 mil)), una relación de soplado de 2,5:1 y una altura de la Frost Line Height (línea de escarcha - FLH) de  $76 \pm 10$  centímetros ( $30 \pm 4$  pulgadas) desde la matriz. La etapa (a) se puede realizar en la tolva de alimentación. Las etapas (b) y (c) se pueden realizar en la extrusora y a una temperatura de 400 °C a 450 °C. (por ejemplo, 430 °C). La etapa (d) se puede realizar en la matriz y después de salir de la matriz. La máquina puede tener una capacidad de una velocidad de alimentación de (A) y (B), y una velocidad de producción de película de 50 a 200 kilogramos (kg) por hora, por ejemplo, 91 kg (201 libras) por hora a 430 °C.

La película de polietileno es útil para fabricar recipientes y envolturas que tengan una resistencia a la perforación potenciada. Los ejemplos de dichos recipientes son bolsas tales como bolsas de hielo y bolsas de comestibles. Los ejemplos de dichas envolturas son películas estirables, envolturas para carne y envolturas para alimentos. La combinación y la composición de la invención también son útiles en una diversidad de aplicaciones no relacionadas con películas, incluyendo piezas de vehículos.

Ventajosamente, los presentes inventores descubrieron que la combinación de poliolefina y la composición de poliolefina tienen (i) la resistencia a la perforación de la película mejorada (aumentada) con respecto a la del constituyente (A) solo y el constituyente (B) solo. En algunos aspectos, la resistencia a la perforación, medida según la norma ASTM D5748 - 95(2012) utilizando una película con un espesor de 0,0127 milímetros (0,500 mil), es de al menos 21,41 julios por centímetro cúbico ( $\text{J}/\text{cm}^3$ ), alternativamente al menos 21,9  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente al menos 24,8  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente al menos 28  $\text{J}/\text{cm}^3$ . En algunos de estos aspectos, la resistencia a la perforación puede ser como máximo de 40  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente como máximo 35  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente como máximo 33  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente como máximo 31  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente como máximo 30,5  $\text{J}/\text{cm}^3$ . En algunos aspectos, la potenciación de la resistencia a la perforación utilizando una película que tiene un espesor de 0,0127 milímetros (0,500 mil) es de 0,10 a 10  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente de 1,0 a 10,0  $\text{J}/\text{cm}^3$ , alternativamente de 3 a 9,4  $\text{J}/\text{cm}^3$ , todo cuando se sometió a ensayo según la norma ASTM D5748 - 95(2012), con respecto a los valores esperados de resistencia a la perforación en la misma concentración de fracción de peso que deriva de una línea de tendencia comparativa para los valores de resistencia a la perforación comparativos reales al 100 % de ZN-LLDPE y al 100 % en peso de MCN - LLDPE. En algunos aspectos, la potenciación de la resistencia a la perforación utilizando una película que tiene un espesor de 0,0127 milímetros (0,500 mil) es de 0,60 % al 50 %, alternativamente del 1,0 % al 49 %, alternativamente del 5 % al 45 %, todo cuando se sometió a ensayo según la norma ASTM D5748 - 95(2012), con respecto a los valores esperados de resistencia a la perforación en la misma concentración de fracción de peso que deriva de una línea de tendencia comparativa para los valores de resistencia a la perforación comparativos reales al 100 % de ZN-LLDPE y al 100 % en peso de MCN - LLDPE. En algunos aspectos, la combinación de poliolefina se caracteriza por, y se obtiene una mayor potenciación de resistencia a la perforación con, los constituyentes (A) y (B) en donde el índice de fluidez ("I<sub>2</sub>", 190 °C, 2,16 kg) del constituyente (B) está dentro de  $\pm 0,4$  g/10 min, alternativamente  $\pm 0,2$  g/10 min, alternativamente  $\pm 0,1$  g/10 min del índice de fluidez ("I<sub>2</sub>", 190 °C, 2,16 kg) del constituyente (A).

En algunos aspectos, la película de la combinación de poliolefina se caracteriza por una combinación de composición, propiedades y características que pueden proporcionar una potenciación adicional de la resistencia a la perforación.

La combinación se compone de (A) que tiene unidades comonoméricas de 1-hexeno y un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1$  g/10 min y (B) que tiene un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1$  g/10 min. Los valores de índice de fluidez ("I<sub>2</sub>", 190 °C, 2,16 kg) se miden según la norma ASTM D1238-04. En algunas de dichas realizaciones, la película puede tener un espesor de 0,0127 mm (0,5 mil) a 0,0635 mm (2,5 mil); y fracciones de peso de (A) y (B) en un intervalo del 50 % en peso (A)/50 % en peso (B) al 25 % en peso (A)/75 % en peso (B).

Los catalizadores de polimerización de olefinas incluyen catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo y catalizadores moleculares. Ziegler-Natta (Z-N) tales como  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  y catalizadores de cromo tales como óxido de cromo/gel de sílice son heterogéneos en el sentido de que sus sitios catalíticos no derivan de una sola especie molecular. Los catalizadores heterogéneos producen poliolefinas con distribuciones de peso molecular (MWD) amplias y distribuciones de composición química (CCD) amplias. Un catalizador molecular es homogéneo en el sentido de que teóricamente tiene un solo sitio catalítico que deriva de una molécula de complejo ligando-metal con ligandos y estructura definidos. Como resultado, los catalizadores moleculares producen poliolefinas con CCD estrecha y MWD estrecha, acercándose pero en la práctica sin alcanzar el límite teórico de  $M_w/M_n = 2$ . Los metalocenos son catalizadores moleculares que contienen ligandos de ciclopentadienilo sin sustituir (Cp). Los posmetalocenos son derivados de metalocenos que contienen uno o más ligandos de CP sustituidos, tales como catalizadores de geometría restringida, o son complejos no intercalados. Son ejemplos de catalizadores de posmetaloceno los catalizadores de



bis-fenilfenoxi, catalizadores de geometría restringida, catalizadores de tipo imino-amido, catalizadores de piridil-amida, catalizadores de imino-enamido, catalizadores de aminotroponiminato, catalizadores de amidoquinolina, catalizadores de bis(fenoxi-imina) y catalizadores de fosfinimida.

- 5 Un compuesto incluye todos sus isótopos y abundancia natural, y formas enriquecidas isotópicamente. Las formas enriquecidas pueden tener usos médicos o contra la falsificación.

10 En algunos aspectos, cualquier compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción del presente documento puede estar libre de cualquiera de los elementos químicos seleccionados del grupo que consiste en: H, Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, lantanoides y actinoides; con la condición de que no se excluyan los elementos químicos requeridos por el compuesto, composición, formulación, mezcla o producto de reacción (por ejemplo, C y H, requeridos por una poliolefina, o C, H y O, requeridos por un alcohol).

15 Lo siguiente se aplica, a menos que se indique lo contrario. Precede alternativamente a una realización distinta. AEIC significa Asociación de Empresas de Iluminación de Edison, Birmingham, Alabama, EE. UU. ASTM significa la organización de patrones, ASTM International, West Conshohocken, Pensilvania, EE. UU. IEC significa la organización de patrones, Comisión Electrotécnica Internacional, Ginebra, Suiza. ISO significa la organización de patrones, Organización Internacional de Normalización, Ginebra, Suiza. Todos los ejemplos comparativos se utilizan solo con fines ilustrativos y no constituyen el estado de la técnica. Libre de o carece, significa una ausencia completa de; alternativamente no detectable. IUPAC es la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (Secretariado de IUPAC, Research Triangle Park, Carolina del Norte, EE. UU.). "Puede" confiere una elección permitida, no un imperativo. "Operativos" significa funcionalmente capaces o eficaces. "Opcional(mente)" significa que está ausente (o excluido),  
20 alternativamente está presente (o incluido). PPM se basan en el peso. Las propiedades se miden utilizando un método de ensayo convencional y condiciones para la medición (por ejemplo, viscosidad: 23 °C y 101,3 kPa). Los intervalos incluyen puntos finales, subintervalos y valores enteros y/o fraccionarios incluidos en los mismos, excepto un intervalo de números enteros, que no incluye valores fraccionarios. Temperatura ambiente: 23 °C.  $\pm 1$  °C. Sustancialmente libre de un material específico significa de 0 al 1 % en peso, alternativamente del 0 al < 0,1 % en peso, alternativamente el  
25 0 % en peso del material. "Sustituido" cuando se refiere a un compuesto significa que tiene, en lugar de hidrógeno, uno o más sustituyentes, hasta e incluyendo por sustitución.

30 A menos que se indique lo contrario en el presente documento, utilice las siguientes preparaciones para las caracterizaciones.

35 Método 1 de preparación de combinación y película. Una máquina de línea de película soplada configurada para preparar películas de polietileno con una tolva de alimentación en comunicación fluida con una extrusora en comunicación de calentamiento con un dispositivo de calentamiento calentado a una temperatura de 430 °C. La extrusora está en comunicación fluida con una matriz que tiene un hueco de matriz fijo de 1,778 milímetros (70 mil),  
40 una relación de soplado de 2,5:1. La altura de la línea de escarcha (FLH) es de  $76 \pm 10$  centímetros ( $30 \pm 4$  pulgadas) desde la matriz. La máquina utilizó una velocidad de alimentación de (A) y (B) y una velocidad de producción de película de 91 kg (201 libras) por hora a 430 °C.

45 Método de ensayo de la densidad: medida según la norma ASTM D792-13, *Métodos de ensayo estándar para la densidad y la gravedad específica (densidad relativa) de los plásticos mediante desplazamiento*, Método B (para someter a ensayo plásticos sólidos en líquidos distintos del agua, p. ej., en 2-propanol líquido). Se presentan los resultados en unidades de gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ).

50 Método de ensayo de perforación de la película: Norma ASTM D5748 - 95(2012), *Método de ensayo convencional para la resistencia a la perforación por protrusión de una película de envoltura estirable*. Determina la resistencia a la perforación de una película como resistencia a la penetración de la película por una sonda que golpea la película a una velocidad convencional tal como 250 milímetros por minuto ( $\text{mm/min}$ ). La sonda está recubierta con politetrafluoroetileno y tiene un diámetro exterior de 1,905 cm (0,75 pulgadas). La película se sujeta durante el ensayo. La sonda finalmente penetra o rompe la película sujeta. La fuerza pico de rotura, es decir, la fuerza máxima, la energía  
55 (trabajo) para romper o penetrar la película sujeta y la distancia que ha penetrado la sonda hasta la rotura, se registran utilizando un *software* de ensayo mecánico. La sonda transporta una tensión biaxial a la película sujeta que es representativa del tipo de tensión que encuentran las películas en muchas aplicaciones de uso final del producto. Esta resistencia es una medida de la capacidad de absorción de energía de una película para resistir la perforación en estas condiciones.

60 Método de ensayo de ramificación de cadena larga (LCB): se calcula el número de ramificaciones de cadena larga (LCB) por cada 1.000 átomos de carbono de un polímero de ensayo utilizando una correlación desarrollada por Janzen y Colby (J. Mol. Struct., 485/486, 569-584 (1999)) entre viscosidad de cizallamiento cero,  $\eta_0$  y  $M_w$ . Su correlación se dibuja como una línea de referencia en un gráfico de referencia de  $\eta_0$  en el eje y, y  $M_w$  en el eje x. Después, un  
65 polímero de ensayo se caracteriza por (a) y (b): (a) utilizando el Método de determinación de la viscosidad de cizallamiento cero que se describe más adelante, midiendo el cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %)

del polímero de ensayo y utilizando un modelo empírico de Carreau-Yasuda de tres parámetros (“modelo CY”) para determinar los valores de  $\eta_0$  a partir de los mismos; y (b) utilizando el Método de ensayo de peso molecular promedio en peso que se describe más adelante, midiendo el  $M_w$  del polímero de ensayo. Se representan los resultados para el  $\eta_0$  y  $M_w$  del polímero de ensayo en el gráfico de referencia y se comparan con la línea de referencia. Los resultados de los polímeros de ensayo con cero (0) ramificaciones de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono se representarán por debajo de la línea de referencia de Janzen y Colby, mientras que los resultados de los polímeros de ensayo con una ramificación de cadena larga  $> 0$  por cada 1.000 átomos de carbono se representarán por encima de la línea de referencia de Janzen y Colby. El modelo CY es bien conocido por R. B. Bird, R. C. Armstrong, y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª Edición, John Wiley & Sons, 1987; C. A. Hieber & H. H. Chiang, Rheol. Acta, 1989, 28: 321; y C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 1992, 32: 931.

Índice de fluidez (190 °C, 2,16 kilogramos (kg), “I<sub>2</sub>”) Método de ensayo: para (co)polímero a base de etileno se mide según la norma ASTM D1238-04, *Método de ensayo convencional para caudales de fusión de termoplásticos por platómetro de extrusión*, utilizando condiciones de 190 °C/2,16 kilogramos (kg), antes conocida como “Condición E” y también conocida como I<sub>2</sub>. Se presentan los resultados en unidades de gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min) o el equivalente en decigramos por cada 1,0 minuto (dg/1 min.). 10,0 dg = 1,00 g. El índice de fluidez es inversamente proporcional al peso molecular promedio en peso del polietileno, aunque la proporcionalidad inversa no es lineal. Por lo tanto, cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fluidez.

Método de ensayo de peso molecular promedio en peso: se determina el  $M_w$ , el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), y  $M_w/M_n$ , utilizando cromatogramas obtenidos en un instrumento de cromatografía de permeación de gel a alta temperatura (HTGPC, Polymer Laboratories). El HTGPC está equipado con líneas de transferencia, un detector de índice de refracción diferencial (DRI), y tres columnas PLgel 10  $\mu$ m Mixed-B de Polymer Laboratories, todo ello contenido en un horno mantenido a 160 °C. El método utiliza un disolvente compuesto por TCB, tratado con BHT, a un caudal nominal de 1,0 mililitros por minuto (ml/min) y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros ( $\mu$ l). Se prepara el disolvente disolviendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT, antioxidante) en 4 litros (l) de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) de grado reactivo, y filtrando la solución resultante a través de un filtro de Teflón de 0,1 micrómetros ( $\mu$ m), para proporcionar el disolvente. Se desgasifica el disolvente con un desgasificador en línea antes de que entre en el instrumento HTGPC. Se calibran las columnas con una serie de patrones de poliestireno monodisperso (PS). Por separado, se preparan concentraciones conocidas de polímero de ensayo disueltas en disolvente, calentando cantidades conocidas del mismo en volúmenes conocidos de disolvente, a 160 °C con agitación continua durante 2 horas, para proporcionar las soluciones. (Se miden todas las cantidades gravimétricamente). Concentraciones objetivo de la solución, c, de polímero de ensayo de 0,5 a 2,0 miligramos de polímero por mililitro de solución (mg/ml), utilizándose las concentraciones más bajas, c, para polímeros de mayor peso molecular. Antes de ejecutar cada muestra, se purga el detector DRI. Después, se aumenta el caudal en el aparato a 1,0 ml/min, y se deja que el detector DRI se estabilice durante 8 horas, antes de inyectar la primera muestra. Se calcula  $M_w$  y  $M_n$ , utilizando relaciones de calibración universales con las calibraciones de columna. Se calcula el MW para cada volumen de elución

$$\log M_X = \frac{\log(K_X/K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

con la siguiente ecuación: donde el subíndice “X” representa la muestra de ensayo, el subíndice “PS” representa los estándares PS,  $a_{PS} = 0,67$ ,  $K_{PS} = 0,000175$ , y  $a_X$  y  $K_X$  se obtienen de la bibliografía publicada. Para polietilenos,  $a_X/K_X = 0,695/0,000579$ . Para polipropilenos  $a_X/K_X = 0,705/0,0002288$ . En cada punto del cromatograma resultante, calcular la concentración, c, a partir de una señal de DRI restada del valor basal,  $I_{DRI}$ , utilizando la siguiente ecuación:  $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$ , en donde  $K_{DRI}$  es una constante determinada mediante la calibración del DRI, / indica división, y  $dn/dc$  es el aumento del índice de refracción para el polímero. Para polietileno,  $dn/dc = 0,109$ . Se calcula la recuperación de masa de polímero a partir de la relación del área integrada del cromatograma de la cromatografía de concentración sobre el volumen de elución y la masa de inyección, que es igual a la concentración predeterminada multiplicada por el volumen del bucle de inyección. Todos los pesos moleculares se presentan en gramos por mol (g/mol), a menos que se indique lo contrario. Se describen más detalles con respecto a métodos de determinación de  $M_w$ ,  $M_n$ , MWD, en la patente US-2006/0173123, páginas 24-25, párrafos [0334] a [0341].

Método de determinación de la viscosidad de cizallamiento cero: se realizan mediciones de cizallamiento oscilatorio de deformación pequeña (10 %) en masas fundidas de polímero a 190 °C utilizando un sistema de expansión reométrica avanzado ARES-G2, de TA Instruments, con geometría de placas paralelas para obtener una viscosidad compleja  $|\eta^*|$  frente a datos de frecuencia ( $\omega$ ). Se determinan los valores de los tres parámetros -viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$ , tiempo de relajación viscoso característico  $\tau_\eta$ , y el parámetro de amplitud a, -mediante ajuste a

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\tau_\eta \omega)^a\right]^{\frac{1-n}{a}}}$$

una curva de los datos obtenidos usando el siguiente modelo CY:

, en

donde  $|\eta^*(\omega)|$  es la magnitud de la viscosidad compleja,  $\eta_0$  es una viscosidad de cizallamiento cero,  $\tau_1$  es el tiempo de relajación viscosa,  $a$  es el parámetro de amplitud,  $n$  es el índice de la ley de potencia y  $\omega$  es frecuencia angular de cizallamiento oscilatorio.

## 5 Ejemplos

Componente (A1): un ZN-LLDPE caracterizado por un contenido comonomérico de 1-buteno, una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez  $I_2$  de 1,0 g/10 min.

10 Componente (A2): un ZN-LLDPE caracterizado por un contenido comonomérico de 1-buteno, una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez  $I_2$  de 2,0 g/10 min.

Componente (A3): un ZN-LLDPE caracterizado por un contenido comonomérico de 1-hexeno, una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez  $I_2$  de 1,0 g/10 min.

15 Componente (B1): un MCN-LLDPE caracterizado por un contenido comonomérico de 1-hexeno, una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez  $I_2$  de 1,0 g/10 min.

Ejemplo Comparativo 1a (CE1a): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (A1).

20 Ejemplo Comparativo 1b (CE1b): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (B1).

Ejemplo Comparativo 2a (CE2a): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (A2).

25 Ejemplo Comparativo 2b (CE2b): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (B1).

Ejemplo Comparativo 3a (CE3a): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (A3).

Ejemplo Comparativo 3b (CE3b): una película de 0,0127 mm de espesor del 100 % en peso (B1).

30 Ejemplo 1a (IE1a): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 75 % en peso (A1) y el 25 % en peso (B1).

Ejemplo 1b (IE1b): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 50 % en peso (A1) y el 50 % en peso (B1).

Ejemplo 1c (IE1c): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 25 % en peso (A1) y el 75 % en peso (B1).

40 Ejemplo 2a (IE2a): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 75 % en peso (A2) y el 25 % en peso (B1).

Ejemplo 2b (IE2b): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 50 % en peso (A2) y el 50 % en peso (B1).

45 Ejemplo 2c (E2c): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 25 % en peso (A2) y el 75 % en peso (B1).

Ejemplo de la invención 3a (IE3a): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 75 % en peso (A3) y el 25 % en peso (B1).

Ejemplo de la invención 3b (IE3b): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 50 % en peso (A3) y el 50 % en peso (B1).

55 Ejemplo de la invención 3c (IE3c): una combinación de poliolefina y una película de 0,0127 mm de espesor del 25 % en peso (A3) y el 75 % en peso (B1).

Las películas comparativas y de la invención (0,0127 mm de espesor, 0,5 mil) se sometieron a ensayo con respecto a la perforación de la película según el Método de ensayo de perforación de la película. Las composiciones y los resultados de los ensayos se informan a continuación en las Tablas 1 a 3.

60

Tabla 1: Composiciones (1,0 ml de 1-buteno ZN-LLDPE/1,0 ml de MCN-LLDPE) y resultados del ensayo de perforación de la película. ("0" significa 0,00)

| Constituyente (% en peso)                                                                               | CE1a     | E1a    | E1b        | E1c       | CE1b     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|------------|-----------|----------|
| ZN-LLDPE (A1)                                                                                           | 100      | 75     | 50         | 25        | 0        |
| MCN-LLDPE (B1)                                                                                          | 0        | 25     | 50         | 75        | 100      |
| Ejemplo Total                                                                                           | 100,00   | 100,00 | 100,00     | 100,00    | 100,00   |
| Perforación real de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor)                              | 21,36    | 21,40  | 22,20      | 24,33     | 20,99    |
| Línea de tendencia comparativa de perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor) | 21,36    | 21,27  | 21,18      | 21,09     | 20,99    |
| Potenciación de la perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> )                                      | 0        | 0,13   | 1,02       | 3,24      | 0        |
| Potenciación de la perforación de la película (%)                                                       | <u>0</u> | 0,61   | <u>4,8</u> | <u>15</u> | <u>0</u> |
| E1a, E1b y E1c no están incluidos dentro del alcance de la presente invención                           |          |        |            |           |          |

Tabla 2: Composiciones (2,0 ml de 1-buteno ZN-LLDPE/1,0 ml de MCN-LLDPE) y resultados del ensayo de perforación de la película. ("0" significa 0,00)

| Constituyente (% en peso)                                                                               | CE2a   | E2a    | E2b    | E2c    | CE2b   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZN-LLDPE (A2)                                                                                           | 100    | 75     | 50     | 25     | 0      |
| MCN-LLDPE (B1)                                                                                          | 0      | 25     | 50     | 75     | 100    |
| Ejemplo Total                                                                                           | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Perforación real de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor)                              | 10,24  | 16,28  | 20,38  | 17,84  | 20,99  |
| Línea de tendencia comparativa de perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor) | 10,24  | 12,93  | 15,62  | 18,30  | 20,99  |
| Potenciación de la perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> )                                      | 0      | 3,35   | 4,76   | (0,46) | 0      |
| Potenciación de la perforación de la película (%)                                                       | 0      | 26     | 30,5   | (2,5)  | 0      |
| E2a, E2b y E2c no están incluidos dentro del alcance de la presente invención                           |        |        |        |        |        |

Tabla 3: Composiciones (1,0 ml de 1-hexeno ZN-LLDPE/1,0 ml de MCN-LLDPE) y resultados del ensayo de perforación de la película. ("0" significa 0,00)

| Constituyente (% en peso)                                                                               | CE3a   | IE3a   | IE3b   | IE3c   | CE3b   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ZN-LLDPE (A3)                                                                                           | 100    | 75     | 50     | 25     | 0      |
| MCN-LLDPE (B1)                                                                                          | 0      | 25     | 50     | 75     | 100    |
| Ejemplo Total                                                                                           | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Perforación real de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor)                              | 19,62  | 23,05  | 28,86  | 30,04  | 20,99  |
| Línea de tendencia comparativa de perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> , 0,0127 mm de espesor) | 19,62  | 19,96  | 20,31  | 20,65  | 20,99  |
| Potenciación de la perforación de la película (J/cm <sup>3</sup> )                                      | 0      | 3,09   | 8,55   | 9,39   | 0      |
| Potenciación de la perforación de la película (%)                                                       | 0      | 15     | 42     | 45     | 0      |

Potenciación de la resistencia a la perforación de la película (J/cm<sup>3</sup>) = resistencia real a la perforación de la película (J/cm<sup>3</sup>) - resistencia a la perforación de la película esperada a partir de la línea de tendencia comparativa (J/cm<sup>3</sup>), en donde "-" indica resta. Potenciación de la resistencia a la perforación de la película (%) = (Potenciación de la resistencia a la perforación de la película (J/cm<sup>3</sup>) / (resistencia a la perforación de la película esperada a partir de la línea de tendencia comparativa, (J/cm<sup>3</sup>)), expresada como porcentaje, en donde "/" indica división. Cuanto mayor sea el aumento en el valor de la resistencia a la perforación con respecto al valor de la resistencia a la perforación de la línea de tendencia comparativa, mayor será la potenciación de la resistencia a la perforación.

- 5 Como muestran los datos de las Tablas 1 a 3, las combinaciones y películas de polietileno de la invención tienen concentraciones de fracción de peso del 75 % en peso de ZN-LLDPE/25 % en peso de MCN-LLDPE, 50 % en peso de ZN-LLDPE/50 % en peso de MCN-LLDPE y 25 % en peso de ZN-LLDPE/75 % en peso de MCN-LLDPE, y resistencia a la perforación potenciada de 0,13 a 9,4 J/cm<sup>3</sup>, y del 0,6 % al 45 % con respecto a los valores de resistencia a la perforación esperados en las mismas concentraciones de fracción de peso derivadas de una línea de tendencia comparativa para los valores de resistencia a la perforación comparativos reales al 100 % de ZN-LLDPE y al 100 % en peso de MCN-LLDPE.
- 10 Los resultados de los ensayos de resistencia a la perforación también están disponibles para ejemplos comparativos que son idénticos a CE1a, CE1b, CE2a, CE2b, CE3a y CE3b y ejemplos de la invención que son idénticos a IE3a a IE3c, excepto en donde el espesor de la película es de 0,0381 mm (1,5 mil) o 0,0635 mm (2,5 mil).

## REIVINDICACIONES

1. Una combinación de polietileno que comprende una dispersión uniforme de los constituyentes (A) y (B): (A) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de Ziegler-Natta (ZN-LLDPE) y (B) un polietileno de baja densidad lineal preparado con catalizador de metalloceno (MCN-LLDPE); en donde el (A) ZN-LLDPE es del 15 al 75 por ciento en peso (% en peso) del peso total de (A) y (B), y el (B) MCN-LLDPE es del 85 al 25 % en peso del peso total de (A) y (B); en donde, por sí mismo, (A) **se caracteriza** independientemente **por** las propiedades (i) a (ii): (i) una densidad de 0,905 a 0,930 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>), medida según la norma ASTM D792-13; y (ii) una cantidad no detectable de ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono ("Índice LCB"), medida según el método de ensayo LCB; y en donde, por sí mismo, (B) **se caracteriza** independientemente **por** las propiedades (i) a (ii): (i) una densidad de 0,905 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>, medida según la norma ASTM D792-13; y (ii) una cantidad no detectable de ramificación de cadena larga por cada 1.000 átomos de carbono ("Índice LCB"), medida según el método de ensayo LCB; con la condición de que la densidad del constituyente (B) esté dentro de  $\pm 0,003$  g/cm<sup>3</sup> de la densidad del constituyente (A); y en donde el ZN-LLDPE (A) tiene unidades comonoméricas de 1-hexeno y un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1$  g/10 min ("I<sub>2</sub>", 190 °C, 2,16 kg) medido según la norma ASTM D1238-04, y MCN-LLDPE (B) tiene un valor de índice de fluidez de  $1,0 \pm 0,1$  g/10 min ("I<sub>2</sub>", 190 °C, 2,16 kg), medido según la norma ASTM D1238-04.
2. La combinación de poliolefina de la reivindicación 1, **caracterizada** además **por** una de las limitaciones (i) a (iii); (i) cada uno de los ZN-LLDPE y MCN-LLDPE **se caracteriza** independientemente **por** una densidad de  $0,918 \pm 0,003$  g/cm<sup>3</sup>; (ii) la densidad del constituyente (B) está dentro de  $\pm 0,001$  g/cm<sup>3</sup> de la densidad del constituyente (A); o (iii) tanto (i) como (ii).
3. Un método para preparar la combinación de poliolefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, comprendiendo el método: (a) poner en contacto partículas sólidas individuales y/o una masa fundida individual del constituyente (A) con partículas sólidas individuales y/o una masa fundida individual del constituyente (B) para proporcionar una mezcla inicial de (A) y (B); (b) calentar cualesquiera partículas sólidas de (A) y cualesquiera partículas sólidas de (B) en la mezcla inicial por encima de su temperatura de fusión para proporcionar una masa fundida completa de los constituyentes (A) y (B); (c) combinar la masa fundida completa en un grado uniforme para proporcionar la combinación de poliolefina como una combinación fundida uniforme de composición constante de (A) y (B) en su totalidad.
4. El método de la reivindicación 3, que comprende además (d) enfriar la combinación fundida uniforme hasta una temperatura por debajo de su temperatura de solidificación, proporcionando de este modo la combinación de poliolefina como un sólido de composición constante de (A) y (B) en su totalidad.
5. Una composición de poliolefina que comprende la combinación de poliolefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, o la combinación de poliolefina preparada mediante el método de la reivindicación 3 o 4, y al menos un aditivo (constituyente) (C) a (M): (C) un lubricante; (D) un coadyuvante de procesamiento de polímeros; (E) un antioxidante; (F) un desactivador de metales; (G) un inhibidor de la degradación promovida por la luz ultravioleta ("estabilizador frente a UV"); (H) un agente de deslizamiento; (I) un estabilizador de amina impedida; (J) un agente antibloqueo; (K) un colorante; (L) un agente antivaho; y (M) un agente antiestático; con la condición de que la cantidad total del al menos un aditivo sea del  $> 0$  al 5 % en peso de la composición de poliolefina y la combinación de poliolefina sea del  $< 100$  al 80 % en peso de la composición de poliolefina.
6. Un método para preparar la composición de poliolefina de la reivindicación 5, comprendiendo el método poner en contacto la combinación de poliolefina con el al menos un aditivo (C) a (M) para proporcionar la composición de poliolefina.
7. Un artículo fabricado que comprende una forma conformada de la combinación de poliolefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, preparada la combinación de poliolefina mediante el método de la reivindicación 3 o 4, o la composición de poliolefina de la reivindicación 5.
8. Una película de polietileno de la combinación de poliolefina de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 o la combinación de poliolefina preparada mediante el método de la reivindicación 3 o 4.
9. Un método para preparar una película de polietileno, comprendiendo el método restringir en una dimensión la combinación de polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 o la combinación de polietileno preparada mediante el método de la reivindicación 3 o 4 o la composición de poliolefina de la reivindicación 5, proporcionando de este modo la película de polietileno.