

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 640**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164260**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14713712 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022 EP 2970644**

54 Título: **Nuevas composiciones de polietileno de densidad media**

30 Prioridad:

11.03.2013 US 201313794052

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

20.12.2022

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**SUKHADIA, ASHISH M;
ST JEAN, GUYLAINE;
YANG, QING y
MCDANIEL, MAX P**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 930 640 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

Nuevas composiciones de polietileno de densidad media

5 Campo

La presente descripción se refiere a nuevas composiciones poliméricas y películas hechas a partir de las mismas, más específicamente a composiciones de polietileno para la fabricación de películas de densidad media.

10

Antecedentes

Las poliolefinas son materiales plásticos útiles para fabricar una amplia variedad de productos valiosos debido a su combinación de rigidez, ductilidad, propiedades de barrera, resistencia a la temperatura, propiedades ópticas, disponibilidad y bajo coste. En particular, el polietileno (PE) es uno de los polímeros de mayor volumen consumidos en el mundo. Es un polímero versátil que ofrece un alto rendimiento con respecto a otros polímeros y materiales alternativos tales como el vidrio, metal o papel. Uno de los productos más valorados son las películas de plástico. Las películas de plástico, tales como las películas de PE, se utilizan principalmente en aplicaciones de embalaje, pero también son útiles en los campos de la agricultura, la medicina y la ingeniería.

20

Las películas de PE se fabrican en una variedad de grados de polímero que normalmente se diferencian por la densidad del polímero, de modo que las películas de PE se pueden denominar, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE) en donde cada intervalo de densidad tiene una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para una aplicación particular. En términos generales, las películas de MDPE proporcionan un equilibrio entre resiliencia y flexibilidad. Existe una necesidad constante de composiciones poliméricas que tengan la densidad deseada y equilibrio de propiedades.

25

Resumen

30

El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

35

Se describen en el presente documento polímeros de polietileno (PE), películas de PE y métodos para fabricar los mismos. Dichos métodos pueden comprender preparar un polímero de PE y conformar el polímero en una película. En un aspecto, el polímero de PE comprende una resina de PE multimodal y la película preparada a partir de la misma puede presentar propiedades mecánicas mejoradas tales como mayor tenacidad y propiedades de desgarro.

40

El polímero de PE de la presente descripción se puede formar usando cualquier método de polimerización de olefinas adecuado que se puede llevar a cabo usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir copolímeros. Dichos copolímeros se denominan resinas o polímeros.

45

Los diversos tipos de reactores incluyen los que pueden denominarse reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares o autoclaves. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclaves o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podrían utilizar descargas de producto intermitentes o continuas. Los procedimientos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total del monómero sin reaccionar, el comonómero sin reaccionar y/o el diluyente.

55

Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados mediante un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, múltiples reactores de bucles, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de gas y de bucles, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucles y/o gas. Los reactores múltiples se pueden hacer funcionar

60

65

en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la descripción, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles que comprende bucles verticales y/u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier comonómero pueden alimentarse de manera continua a un reactor de bucles donde se produce la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar instantáneamente para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a la evaporación instantánea, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; la separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o la separación por centrifugación.

Un procedimiento típico de polimerización en suspensión (también conocido como procedimiento en forma de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415.

Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse en condiciones en masa donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización del monómero propileno como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5,455,314.

Según otro aspecto más de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente continua de reciclado que contiene uno o más monómeros recirculados de manera continua a través de un lecho fluidizado, en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede retirarse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o de nueva aportación para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. En las patentes de EE. UU. n.º 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304 se describe un tipo de reactor de fase gaseosa.

Según otro aspecto más de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores de nueva aportación. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. Puede emplearse apropiadamente calor y presión para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según otro aspecto más de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución, en donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte o exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del procedimiento.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades de la resina incluyen la temperatura, presión y concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede influir en la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución

de pesos moleculares. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización, según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, y de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

5

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucles es típicamente menor que 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente 1379 a aproximadamente 3447 kPa (de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se realiza generalmente de aproximadamente 137.895 a aproximadamente 517.107 kPa (de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se presenta a temperaturas y presiones generalmente superiores. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

10

15

La concentración de diversos reactantes se puede controlar para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades deseadas de la resina. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de la tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de pesos moleculares, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización del fundido, densidad, estereorregularidad, propagación de grietas, ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

20

25

Las concentraciones de monómero, hidrógeno, modificadores y donadores de electrones pueden utilizarse para producir estas propiedades de la resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto, y los donadores de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, se minimiza la concentración de venenos porque los venenos afectan a las reacciones y las propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización. Alternativamente, no se añade hidrógeno al reactor durante la polimerización.

30

El polímero o la resina se pueden conformar en varios artículos, incluidos, pero no limitados a tuberías, botellas, juguetes, recipientes, utensilios, productos de película, tambores, tanques, membranas y revestimientos. Se pueden usar varios procedimientos para conformar estos artículos, incluyendo, pero no limitados a soplado de película y película colada, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, moldeo por inyección, hilado de fibra, termoformado, moldeo por colada y similares. Después de la polimerización, se pueden añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para obtener las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; adyuvantes de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como retardantes de fuego, antiestáticos, depuradores, absorbentes, potenciadores de olores y agentes de degradación.

35

40

El polímero de PE puede incluir otros aditivos adecuados. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, agentes de nucleación, modificadores de superficie, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, adyuvantes de procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero de PE comprende negro de carbón. Dichos aditivos pueden utilizarse individualmente o en combinación y pueden incluirse en la composición polimérica antes, durante o después de la preparación del polímero de PE, como se describe en el presente documento. En una realización, las composiciones descritas en el presente documento comprenden menos de aproximadamente 1 por ciento en peso de aditivos no poliméricos. Dichos aditivos pueden añadirse mediante técnicas conocidas, por ejemplo, durante una etapa de extrusión o preparación de compuestos, tal como durante la peletización o el procesamiento posterior en un artículo de uso final. En el presente documento, la descripción se referirá a un polímero de PE, aunque también se contempla una composición polimérica que comprende el polímero de PE y uno o más aditivos.

50

55

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donadores de electrones son importantes para producir estas propiedades de las resinas. Puede utilizarse comonómero para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede usar para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, depurar venenos y/o controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto, y los donadores de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, se minimiza la concentración de venenos porque los venenos afectan a las reacciones y las propiedades del producto.

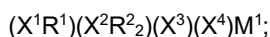
60

65

Se puede emplear cualquier composición de catalizador capaz de producir un polímero de PE del tipo descrito en el presente documento en la producción del polímero. Las composiciones de catalizadores típicas que se

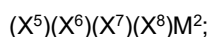
pueden emplear incluyen catalizadores de cromo soportados, catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de metaloceno o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, una composición de catalizador para la producción de un polímero de PE puede incluir al menos dos metalocenos que se seleccionan de modo que los polímeros producidos a partir de ellos tengan dos pesos moleculares claramente diferentes. El primer metaloceno se puede usar para producir el componente HMW y puede ser un metaloceno de puente estrecho que contiene un sustituyente que incluye una olefina terminal. El segundo metaloceno, que puede usarse para producir el componente LMW, generalmente no tiene puente y es más sensible a los reactivos de terminación de cadena, tales como el hidrógeno, que el primer metaloceno. Los metalocenos pueden combinarse con un activador, un compuesto de alquil aluminio, un monómero de olefina y un comonómero de olefina para producir la poliolefina deseada. La actividad y la productividad del catalizador pueden ser relativamente altas. Como se usa en el presente documento, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. n.º 7,312,283 y 7,226,886.

En una realización, una composición de catalizador comprende un primer compuesto de metaloceno, un segundo compuesto de metaloceno, un activador y, opcionalmente, un compuesto de organoaluminio. El primer compuesto de metaloceno se puede caracterizar por la fórmula general:



en donde (X^1) es ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo, (X^2) es fluorenilo y (X^1) y (X^2) están conectados por un grupo puente disustituido que comprende un átomo unido tanto a (X^1) como a (X^2), en donde el átomo es de carbono o silicio. Un primer sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Un segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo aromático o alifático que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o el segundo sustituyente del grupo puente disustituido es un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^1 es H, o un grupo alifático insaturado que tiene de 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono. R^2 es H, un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o un grupo arilo; (X^3) y (X^4) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o un haluro; y M^1 es Zr o Hf. El primer sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo. El segundo sustituyente del grupo puente disustituido puede ser un grupo fenilo, un grupo alquilo, un grupo butenilo, un grupo pentenilo o un grupo hexenilo.

El segundo compuesto de metaloceno se puede caracterizar por la fórmula general:



en donde (X^5) y (X^6) son independientemente un ciclopentadienilo, indenilo, ciclopentadienilo sustituido o un indenilo sustituido, cada sustituyente en (X^5) y (X^6) se selecciona independientemente de un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o ramificado, en donde el grupo alquilo o grupo alqueno no está sustituido o está sustituido, teniendo cualquier sustituyente en (X^5) y (X^6) de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^7) y (X^8) son independientemente un grupo alifático, un grupo aromático, un grupo cíclico, una combinación de grupos alifáticos y cíclicos, o un derivado sustituido de los mismos, que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; o un haluro, y M^2 es Zr o Hf.

En una realización de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1. De acuerdo con otros aspectos de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. De acuerdo con otros aspectos más de la presente descripción, la relación del primer compuesto de metaloceno al segundo compuesto de metaloceno puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

En una realización de la presente descripción, el activador puede ser un soporte-activador de óxido sólido, un óxido sólido tratado químicamente, un mineral arcilloso, una arcilla pilareada, una arcilla exfoliada, una arcilla exfoliada gelificada en otra matriz de óxido, un mineral de silicato laminar, un mineral de silicato no laminar, un mineral de aluminosilicato laminar, un mineral de aluminosilicato no laminar, un aluminóxano, un aluminóxano soportado, un compuesto iónico ionizante, un compuesto de organoboro o cualquier combinación de los mismos. Las expresiones "óxido sólido tratado químicamente", "soporte-activador de óxido sólido", "soporte-activador ácido", "soporte-activador", "compuesto de óxido sólido tratado" y similares, se usan en el presente documento para indicar un óxido inorgánico sólido de porosidad relativamente alta, que presenta comportamiento de ácido de Lewis o ácido de Bronsted, y que se ha tratado con un componente atractor de electrones, típicamente un anión, y que está calcinado. El componente atractor de electrones es típicamente un compuesto atractor de electrones fuente de anión. Por lo tanto, el compuesto de óxido sólido tratado químicamente comprende el producto de contacto calcinado de al menos un compuesto de óxido sólido con al

menos un compuesto atractor de electrones fuente de anión. Típicamente, el óxido sólido tratado químicamente comprende al menos un compuesto de óxido sólido ácido ionizante. Los términos "soporte" y "soporte-activador" no se usan para implicar que estos componentes sean inertes, y dichos componentes no deben interpretarse como un componente inerte de la composición del catalizador.

5

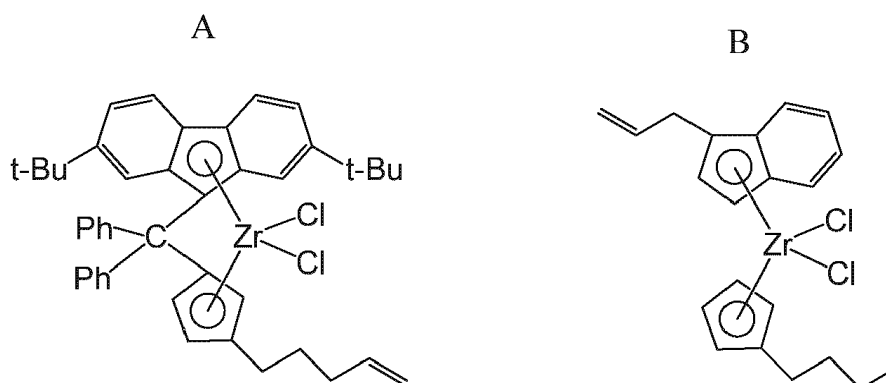
El compuesto de organoaluminio usado con la presente descripción puede tener la fórmula:



10 en la que (R^3) es un grupo alifático que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En algunos casos, (R^3) es etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

En una realización, los catalizadores se eligen de compuestos como los representados por las estructuras químicas A y B con alúmina sulfatada como soporte-activador y con triisobutilaluminio (TIBA) como cocatalizador.

15



20

En una realización, el polímero de PE comprende un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular superior (HMW) y un componente de copolímero de etileno/1-olefina de peso molecular inferior (LMW). El comonómero del componente de HMW del polímero PE puede ser igual o diferente del comonómero del componente de LMW. En una realización, el comonómero para el componente de LMW y el componente de HMW del polímero PE es 1-hexeno. En una realización, el comonómero (1-hexeno) está presente en una cantidad mayor que de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 14% en peso, alternativamente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 12% en peso, o alternativamente de aproximadamente 2,5% en peso a aproximadamente 8,5% en peso basado en el análisis de RMN.

25

El polímero PE puede ser una resina unimodal, alternativamente una resina multimodal. En el presente documento, la "modalidad" de una resina de polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, al aspecto de una gráfica de la fracción en peso de polímero, frecuencia o número en función de su peso molecular. La fracción en peso de polímero se refiere a la fracción en peso de moléculas de un tamaño dado. Una resina de polímero puede tener dos o más componentes que pueden distinguirse entre sí, por ejemplo, en función de su composición individual y/o distribución de pesos moleculares. Se puede preparar una curva de distribución de pesos moleculares para cada componente individual de la resina de polímero.

30

35

Las curvas de distribución de pesos moleculares de los componentes individuales pueden superponerse en un gráfico común para formar la curva de distribución de pesos de la resina de polímero en su conjunto. Tras dicha superposición, la curva resultante para la resina de polímero en su conjunto puede ser multimodal o mostrar n picos distintos correspondientes a n componentes de polímero de diferentes distribuciones de pesos moleculares. Por ejemplo, un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que presenta un único pico puede denominarse polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que presenta dos picos distintos puede denominarse polímero bimodal, un polímero que tiene una curva que presenta tres picos distintos pueden denominarse polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de pesos moleculares que presentan más de un pico pueden denominarse colectivamente polímeros o resinas multimodales. Además, los distintos picos pueden corresponder a componentes que presentan distintas características. Por ejemplo, una resina de polímero bimodal puede mostrar dos picos distintos correspondientes a dos componentes individuales de diferentes pesos moleculares.

40

45

50

En una realización, el polímero de PE comprende un polímero de PE bimodal. En dichas realizaciones, el componente de LMW puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 25% a aproximadamente 95%, alternativamente de aproximadamente 40% a aproximadamente 80% o alternativamente de aproximadamente 50% a aproximadamente 75% mientras que el componente de HMW

puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 5% a aproximadamente 75%, alternativamente de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% o alternativamente de aproximadamente 25% a aproximadamente 50%, estando basados los porcentajes en el peso total del polímero de PE. El resto de la descripción se centrará en polímeros de PE bimodales entendiéndose que se pueden emplear otros polímeros, por ejemplo, que tengan una modalidad diferente, en varios aspectos y realizaciones, como sería evidente para un experto en la técnica con los beneficios de esta descripción.

Los polímeros de PE descritos en el presente documento pueden tener una variedad de propiedades y parámetros que se describen a continuación, ya sea individualmente o en combinación. Puede emplearse cualquier metodología adecuada para la determinación de estas propiedades y parámetros.

En una realización, el componente de LMW del polímero de PE puede tener un peso molecular medio ponderado (M_w) en el intervalo de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 80.000 g/mol o alternativamente de aproximadamente 15.000 g/mol a aproximadamente 60.000 g/mol, mientras que el componente de HMW del polímero PE puede tener un M_w en el intervalo de aproximadamente 300.000 g/mol a aproximadamente 600.000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 325.000 g/mol a aproximadamente 550.000 g/mol o alternativamente de aproximadamente 350.000 g/mol a aproximadamente 520.000 g/mol. El polímero de PE en su conjunto tiene un M_w de aproximadamente 150.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol, alternativamente, de aproximadamente 170.000 g/mol a aproximadamente 280.000 g/mol, o alternativamente, de aproximadamente 190.000 g/mol a aproximadamente 265.000 g/mol. El M_w se puede calcular según la ecuación 1:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i . Todos los promedios de pesos moleculares se expresan en gramos por mol (g/mol).

En una realización, el polímero de PE puede tener un peso molecular medio numérico (M_n) en el intervalo de aproximadamente 8.000 g/mol a aproximadamente 35.000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 9.000 g/mol a aproximadamente 30.000 g/mol o alternativamente de aproximadamente 10.000 g/mol a unos 25.000 g/mol. El M_n es el promedio común de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculado como se muestra en la Ecuación 2 midiendo el peso molecular de n moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por n .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

La distribución de pesos moleculares (MWD) del polímero de PE se puede caracterizar por la relación del M_w al M_n , que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o, sencillamente, polidispersidad. Los polímeros de PE de esta descripción en su conjunto pueden presentar un PDI de aproximadamente 4 a aproximadamente 50, o alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 40, o alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 35.

Los polímeros de PE de esta descripción tienen un índice de fluidez (MI) bajo una fuerza de 2,16 kg de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 0,5 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 0,5 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 0,3 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 0,25 dg/min.

Los polímeros de PE de esta descripción pueden tener un índice de fluidez bajo una fuerza de 5 kg (I5) de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 1 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 0,08 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 0,01 dg/min a aproximadamente 0,07 dg/min.

Los polímeros de PE de esta descripción pueden tener un índice de fluidez bajo una fuerza de 10 kg (I10) de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 5 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 3 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 2,0 dg/min. El índice de fluidez (MI (I2.16), I5, I10) representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a la fuerza indicada a 190°C determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238.

Los polímeros de PE de esta descripción pueden tener un índice de fluidez a carga alta (HLMI) de aproximadamente 4 dg/min a aproximadamente 25 dg/min, alternativamente de aproximadamente 5 dg/min a aproximadamente 20 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 6 dg/min a aproximadamente 16 dg/min. El HLMI representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,6 kg a 190°C determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238.

Los polímeros de PE de esta descripción tienen una densidad de aproximadamente 0,910 g/cc a aproximadamente 0,940 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0,920 g/cc a aproximadamente 0,940 g/cc o alternativamente de aproximadamente 0,925 g/cc a aproximadamente 0,940 g/cc. La densidad se refiere a la masa por unidad de volumen de polímero y se determina de acuerdo con la norma ASTM D1505.

Los polímeros de PE de esta descripción se pueden caracterizar además por su amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizalla de tipo newtoniana y de ley de potencia para un polímero o a la dependencia de la viscosidad del polímero de la frecuencia. La amplitud reológica es función de la distribución de tiempos de relajación de una resina de polímero, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular de la resina. Asumiendo la regla de Cox-Merz, la amplitud reológica se puede calcular ajustando las curvas de flujo generadas en los experimentos de barrido de frecuencia oscilatoria dinámica en la región viscoelástica lineal con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa mediante la ecuación 3:

$$E = E_o \left[1 + (T_\xi \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

donde

E = viscosidad (Pa·s)

$\dot{\gamma}$ = velocidad de cizalla (1/s)

a = parámetro de amplitud reológica

T_ξ = tiempo(s) de relajación [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición]

E_o = viscosidad a cizalla cero (Pa·s) [define la meseta newtoniana]

n = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de velocidad de cizalla alta].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia se mantiene a un valor constante. Los detalles de la importancia y la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Volumen 1, *Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987).

En una realización, el polímero de PE de esta descripción tiene un valor "eta cero" (E_o) de aproximadamente 1×10^4 Pa.s a aproximadamente 5×10^5 Pa.s, alternativamente de aproximadamente 4×10^4 Pa.s a aproximadamente 3×10^5 Pa.s, o alternativamente de aproximadamente 6×10^4 Pa.s a aproximadamente $2,5 \times 10^5$ Pa.s cuando la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n=0,1818$.

El polímero de PE de esta descripción tiene un valor de CY "a" de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,65, alternativamente de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,63, o alternativamente de aproximadamente 0,40 a aproximadamente 0,60, en donde la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n=0,1818$.

En una realización, un polímero de PE de esta descripción tiene un valor de "tau eta" (T_ξ) de aproximadamente 0,2 segundos (s) a aproximadamente 5,0 s, alternativamente de aproximadamente 0,4 s a aproximadamente 3,0 s, o alternativamente de aproximadamente 0,5 s a aproximadamente 2,5 s, en donde la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n=0,1818$.

En una realización, un polímero de PE de esta descripción se fabrica en una película. Las películas de esta descripción se pueden producir utilizando cualquier metodología adecuada. En una realización, las composiciones poliméricas se conforman en películas mediante un procedimiento de película soplada. En un procedimiento de película soplada, la masa fundida de plástico se extruye a través de una boquilla de ranura

anular, normalmente verticalmente, para formar un tubo de paredes delgadas. Se introduce aire a través de un orificio en el centro de la boquilla para inflar el tubo como un globo. Montado en la parte superior de la boquilla, un anillo de aire de alta velocidad sopla sobre la película caliente para enfriarla. Luego, el tubo de película continúa hacia arriba, enfriándose continuamente, hasta que pasa a través de rodillos de laminación donde el tubo se aplana para crear lo que se conoce como una película tubular aplanada. Este tubo aplanado o colapsado después se vuelve a bajar por la torre de extrusión a través de más rodillos. En las líneas de mayor producción, también se intercambia el aire dentro de la burbuja. Esto se conoce como enfriamiento interno de la burbuja (IBC).

La película aplanada luego se mantiene como tal o los bordes de la película aplanada se cortan para producir dos hojas de película planas y se enrollan en bobinas. Normalmente, la relación de expansión entre la boquilla y el tubo de película soplada sería de 1,5 a 4 veces el diámetro de la boquilla. Las películas se extruyen utilizando condiciones de "película de HDPE" o "extrusión de tallo alto" con una relación de la altura del cuello (altura de la línea de congelación) al diámetro de la boquilla de aproximadamente 6:1 a 10:1. La reducción entre el espesor de la pared fundida y el espesor de la película enfriada ocurre tanto en dirección radial como longitudinal y se controla fácilmente cambiando el volumen de aire dentro de la burbuja y alterando la velocidad de arrastre. Las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden tener cualquier espesor deseado por el usuario. Alternativamente, los polímeros de PE de esta descripción se pueden conformar en películas que tienen un espesor de aproximadamente 2,54 a aproximadamente 203 micrómetros (aproximadamente 0,1 mils a aproximadamente 8 mils), alternativamente de aproximadamente 5,08 a 127 micrómetros (aproximadamente 0,2 mils a aproximadamente 5 mils), o alternativamente de aproximadamente 7,62 a aproximadamente 76,2 micrómetros (aproximadamente 0,3 mils a aproximadamente 3 mils).

Las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden caracterizarse por un módulo secante al 1% en la dirección transversal (TD) de aproximadamente 300 MPa a aproximadamente 1200 MPa, alternativamente de aproximadamente 350 MPa a aproximadamente 1100 MPa, o alternativamente de aproximadamente 400 MPa a aproximadamente 1050 MPa determinado de acuerdo con la norma ASTM D882.

En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden caracterizarse por un módulo secante al 1% en la dirección de la máquina (MD) de aproximadamente 350 MPa a aproximadamente 800 MPa, alternativamente de aproximadamente 350 MPa a aproximadamente 750 MPa, o alternativamente de aproximadamente 400 MPa a aproximadamente 700 MPa determinado de acuerdo con la norma ASTM D882, usando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1,0 mil). El módulo secante es una medida de la rigidez o inflexibilidad de un material. Es básicamente la tensión de tracción aplicada, basada en la fuerza y el área de la sección transversal, dividida por la deformación observada en ese nivel de tensión. Generalmente es constante antes de que el material se acerque al punto en el que comenzará a ocurrir la deformación permanente.

En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden presentar propiedades mejoradas de tenacidad y desgarrar. En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden presentar una mayor resistencia al impacto como se indica por una mayor resistencia por caída de dardo. La resistencia por caída de dardo se refiere al peso requerido para causar que el 50% de las películas ensayadas fallen por el impacto de un dardo que cae en condiciones de ensayo específicas. Específicamente, un método emplea el uso de un dardo que tiene un diámetro de cabeza de 38 mm (1,5 pulgadas) que se deja caer desde una altura de 0,66 m (26 pulgadas). Las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen una resistencia por caída de dardo, también denominada resistencia al impacto de dardo, mayor que aproximadamente 175 g, alternativamente mayor que aproximadamente 200 g, medida de acuerdo con el método A de la norma ASTM D1709 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil). En una realización alternativa, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen una resistencia por caída de dardo en el intervalo de aproximadamente 100 g a aproximadamente 900 g, alternativamente de aproximadamente 150 g a aproximadamente 850 g o alternativamente de aproximadamente 200 g a aproximadamente 800 g, medido de acuerdo con el método A de la norma ASTM D1709 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil).

En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden presentar una mayor resistencia al desgarrar como se indica por una mayor resistencia al desgarrar Elmendorf. La resistencia al desgarrar Elmendorf se refiere a la fuerza promedio requerida para propagar el desgarrar a lo largo de una longitud específica de película plástica o lámina no rígida en un dispositivo de ensayo de desgarrar tipo Elmendorf. Específicamente, las probetas que tienen una hendidura precortada se ponen en contacto con un péndulo con punta de cuchillo. La fuerza promedio requerida para propagar el desgarrar se calcula a partir de la energía del péndulo perdida mientras se desgarrar la probeta. El desgarrar puede propagarse en la MD o TD. Las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen una resistencia al desgarrar Elmendorf en la MD mayor que aproximadamente 20 g, alternativamente mayor que aproximadamente 100 g. Las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen una resistencia al desgarrar Elmendorf en la TD mayor que aproximadamente 475 g, alternativamente mayor que aproximadamente 550 g,

ES 2 930 640 T3

medida de acuerdo con la norma ASTM D1922 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1,0 mil).

5 En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden presentar una mayor resistencia al impacto como se indica por un mayor impacto Spencer. El impacto Spencer mide la energía necesaria para romper y penetrar el centro de una probeta, montada entre dos anillos con un diámetro de 89 mm (3,5 pulgadas). La siguiente ecuación, ecuación 4, se puede utilizar para obtener un valor de impacto en julios:

$$10 \quad E=RC/100 \quad (4)$$

donde E es la energía de rotura, julios, C es la capacidad del aparato y R es la lectura de la escala en una escala de 0 a 100. En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen un impacto Spencer de aproximadamente 0,25 J a aproximadamente 2,5 J, alternativamente de 15 aproximadamente 0,3 J a aproximadamente 2,3 J, o alternativamente de aproximadamente 0,5 J a aproximadamente 2 J, medida de acuerdo con la norma ASTM D3420 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil).

20 En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por un límite elástico TD en el intervalo de aproximadamente 9653 kPa a aproximadamente 39990 kPa (de aproximadamente 1400 psi a aproximadamente 5800 psi), alternativamente de aproximadamente 11721 kPa a aproximadamente 34474 kPa (de aproximadamente 1700 psi a aproximadamente 5000 psi), o 25 alternativamente de aproximadamente 13790 kPa a aproximadamente 31026 kPa (de aproximadamente 2000 psi a aproximadamente 4500 psi). En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por una tensión de fluencia TD en el intervalo de aproximadamente 2% a aproximadamente 15%, alternativamente de aproximadamente 3% a aproximadamente 13%, o 30 alternativamente de aproximadamente 3,5% a aproximadamente 12%. En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por una resistencia a la rotura TD en el intervalo de aproximadamente 29647 kPa a aproximadamente 68948 kPa (de aproximadamente 4300 psi a aproximadamente 10000 psi), alternativamente de aproximadamente 34474 a aproximadamente 62053 kPa (de aproximadamente 5000 psi a aproximadamente 9000 psi), o alternativamente de aproximadamente 37921 kPa a aproximadamente 58605 kPa (de aproximadamente 5500 psi a aproximadamente 8500 psi).

35 En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por una resistencia a la rotura en la MD en el intervalo de aproximadamente 44816 kPa a aproximadamente 93079 kPa (de aproximadamente 6500 psi a aproximadamente 13500 psi), alternativamente de aproximadamente 48263 kPa a aproximadamente 89632 kPa (de aproximadamente 7000 psi a aproximadamente 13000 psi), o 40 alternativamente de aproximadamente 55158 kPa a aproximadamente 86184 kPa (de aproximadamente 8000 psi a aproximadamente 12500 psi). En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por una tensión de fluencia MD de menos de aproximadamente 8%, 45 alternativamente de aproximadamente 2% a aproximadamente 7,5%, o alternativamente de aproximadamente 4% a aproximadamente 7,0%. El límite elástico se refiere a la tensión que un material puede soportar sin deformación permanente del material, mientras que la tensión de fluencia se refiere a la cantidad de deformación de alargamiento que se produce sin deformación permanente del material. La resistencia a la 50 rotura se refiere a la tensión de tracción correspondiente al punto de rotura, mientras que la deformación de rotura MD se refiere al alargamiento de tracción en la dirección de la máquina correspondiente al punto de rotura. El límite elástico, tensión de fluencia, resistencia a la rotura, deformación de rotura en la MD pueden determinarse de acuerdo con la norma ASTM D882. En una realización, la suma de la tensión de fluencia MD y la tensión de fluencia TD es menor que aproximadamente 15%, alternativamente menor que aproximadamente 14,5%, o alternativamente menor que aproximadamente 14%.

En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción se caracterizan por una turbidez mayor que aproximadamente 60%, alternativamente mayor que aproximadamente 70%, 55 alternativamente mayor que aproximadamente 80%, o alternativamente mayor que aproximadamente 90%. La turbidez es el aspecto turbio de un material causado por la luz dispersada desde el interior del material o desde su superficie. La turbidez de un material se determina de acuerdo con la norma ASTM D1003.

En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción pueden presentar tasas de transmisión de oxígeno (OTR) y/o tasas de transmisión de vapor de humedad (MVTR) características. 60 La OTR es la medida de la cantidad de oxígeno gaseoso que pasa a través de una película a lo largo de un período determinado. Los ensayos se pueden realizar en un intervalo de condiciones de humedad relativa en un intervalo de temperaturas. Normalmente, un lado de la película se expone al permeante de oxígeno. A medida que se solubiliza en la película y permea a través del material de muestra, el nitrógeno barre el lado opuesto de la película y transporta las moléculas de oxígeno transmitidas a un sensor coulométrico. Este valor 65 se registra como una tasa de transmisión. Cuando esta tasa se multiplica por el espesor medio del material, los resultados se consideran una tasa de permeabilidad. En una realización, las películas formadas a partir de

los polímeros de PE de esta descripción tienen una OTR de menos de aproximadamente 8140 cc/m² (525 cc/100in²) alternativamente menos de aproximadamente 7752 cc/m² (500 cc/100in²) alternativamente de aproximadamente menos de 7364 cc/m² (475 cc/100in²) para una película de 25,4 micrómetros (1 mil) medida de acuerdo con la norma ASTM D3985.

5

La MVTR mide el paso de H₂O gaseosa a través de una barrera. La MVTR también puede denominarse tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Típicamente, la MVTR se mide en una cámara especial, dividida verticalmente por el sustrato/material de barrera. Una atmósfera seca está en una cámara y una atmósfera húmeda está en la otra. Se realiza una prueba de 24 horas para ver cuánta humedad pasa a través del sustrato/barrera de la cámara "húmeda" a la cámara "seca" en condiciones que pueden especificar una cualquiera de las cinco combinaciones de temperatura y humedad en la cámara "húmeda". En una realización, las películas formadas a partir de polímeros de PE de esta descripción tienen una MVTR de menos de aproximadamente 512 g-μm/m²-día (1,3 g-mil/100in²-día); alternativamente menos de aproximadamente 433 g-μm/m²-día (1,1 g-mil/100in²-día) o, alternativamente, menos de aproximadamente 394 g-μm/m²-día (1 g-mil/100in²-día) para película de 25,4 micrómetros (1 mil) medida de acuerdo con la norma ASTM F 1249 a 37,8°C (100°F) y 90% de humedad relativa (RH).

10

15

En una realización, las películas producidas por las composiciones y métodos de esta descripción presentan una combinación única de propiedades de impacto y resistencia al desgarro en las densidades descritas. Las películas de esta descripción se pueden usar en la formación de cualquier variedad de artículos de uso final tales como, por ejemplo, bolsas para productos, bolsas para camisetas, bolsas de basura, bolsas para comestibles, bolsas para productos frescos, envases para alimentos para contenidos tales como cereales, galletas saladas, queso, carne, etc.

20

25 Ejemplos

Una vez descrita la descripción en términos generales, se proporcionan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la invención y para demostrar la puesta en práctica y las ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a modo ilustrativo y no están destinados a limitar la memoria descriptiva de las reivindicaciones de ninguna manera.

30

Ejemplo 1

Se prepararon dos resinas experimentales, denominadas muestras A y B, usando diferentes catalizadores duales de metaloceno en condiciones del tipo descrito en el presente documento. La densidad de resina, HLMI y MI se presentan en la Tabla 1. COMP-1 es una resina unimodal comercial típica de densidad media.

35

Tabla 1

Muestra	Densidad (g/cc)	MI (dg/min)	HLMI (dg/min)
COMP-1	0,9374	0,26	22,1
INV-A	0,9377	0,09	10,4
INV-B	0,9409	0,12	27,2

Las tres resinas de la Tabla 1 se conformaron en películas sopladas utilizando una película soplada BGE con enfriamiento interno de burbuja y una abertura de la boquilla de 152,4 mm (boquilla de 6 pulgadas), 1 mm (0,040 pulgadas), a una velocidad de salida de 0,032 kg/s (250 lb/h), una relación de soplado 4:1 (BUR), una altura de línea de congelación (cuello) de 1067 mm (42 pulgadas) (relación de la altura de la línea de congelación al diámetro de la boquilla 7:1), un perfil de temperatura de extrusión ajustado plano de 210°C a lo largo de la extrusora y la boquilla y un calibre de 25,4 micrómetros (1,0 mil). El grosor de la película también puede denominarse calibre de la película. Se evaluaron las propiedades de dardo y desgarro de la película soplada y se presentan en la Tabla 2.

40

45

Tabla 2

Muestra	Caída de dardo (g)	Spencer (J)	Desgarro MD (g)	Desgarro TD (g)
COMP-1	52	0,40	19	676
INV-A	226	1,26	30	944
INV-B	188	0,64	23	467

Las propiedades de tracción de la película soplada se investigaron más a fondo y los datos se presentan en la Tabla 3.

55

Tabla 3

Muestra	Módulo MD	Deformación de rotura MD	Resistencia a la rotura MD	Tensión de fluencia MD	Límite elástico MD	Módulo TD	Deformación de rotura TD	Resistencia a la rotura TD	Tensión de fluencia TD	Límite elástico TD
	MPa (psi)	%	MPa (psi)	%	MPa (psi)	MPa (psi)	%	MPa (psi)	%	MPa (psi)
COMP-1	555,8 (80.597)	472	62,5 (9.063)	17	20,5 (2.977)	731,6 (106.083)	739	48,7 (7.055)	11	23,2 (3.371)
INV-A	575,8 (83.489)	282	55,2 (7.998)	16	22,1 (3.208)	879,3 (127.500)	572	39,3 (5.701)	9	23,0 (3.329)
INV-B	473,0 (68.579)	306	33,3 (4.830)	13	18,6 (2.701)	630,5 (91.422)	527	23,7 (3.433)	8	17,2 (2.501)

5 Los datos indicaban que, en comparación con un MDPE convencional (es decir, muestra COMP-1), las muestras INV-A e INV-B, que son polímeros de PE del tipo descrito en el presente documento (es decir, PIT), mostraban propiedades de impacto que eran casi cuatro veces mayores que las de una resina de MDPE convencional. Tanto para la muestra INV-A como INV-B, la resistencia al desgarro MD de las películas era mayor que la de la muestra COMP-1. Para la muestra INV-A, la resistencia al desgarro TD era considerablemente mayor que la de la muestra COMP-1, mientras que aún presentaba una caída de dardo y resistencia al desgarro MD mayores.

15 Se prepararon muestras adicionales de resinas de PE del tipo descrito en el presente documento en una línea de película soplada Davis-Standard de 38 mm (1,5 pulgadas) equipada con boquilla Sano que tiene un diámetro de boquilla de 51 mm (2 pulgadas), una abertura de la boquilla de 0,9 mm (0,035 pulgadas) a una BUR 4:1 y una altura de la línea de congelación (cuello) de 356 mm (14 pulgadas) y un perfil de temperatura de extrusión ajustado plano de 205°C a lo largo de la extrusora y la boquilla, una velocidad de salida de 0,0038 kg/s (30 lb/h) y calibre de 25,4 micrómetros (1 mil). La densidad de la resina, HLMI y las propiedades de las películas se presentan en la Tabla 4. La muestra COMP-1 era una resina unimodal comercial típica de densidad media y se usó como control.

Tabla 4

Muestra	Densidad de pellets (g/cc)	HLMI, (dg/ min)	Dardo (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro TD (g)
INV-E	0,9273	17,8	259	88	672
INV-G	0,9352	9,5	261	88	553
INV-H	0,9386	15,0	200	86	589
INV-I	0,9364	10,1	314	82	532
INV-J	0,9410	9,5	219	79	763
INV-K	0,9366	5,4	494	47	768
INV-L	0,9382	9,2	248	54	799
INV-M	0,9382	8,6	246	33	801
INV-N	0,9371	5,8	415	46	648
COMP-1	0,9385	23,1	71	62	543

25 Varias de las muestras enumeradas en la Tabla 4 también se conformaron en película soplada que tenía un espesor de 12,7 micrómetros (0,5 mils). La reducción del calibre a un calibre más delgado no afectaba a la estabilidad de la burbuja. Las propiedades de resistencia al impacto de las películas de 25,4 micrómetros (1,0) y 12,7 micrómetros (0,5 mils) se presentan en la Tabla 5 y demuestran que las propiedades permanecían altas con calibres más bajos.

Tabla 5

Muestra	Calibre de película (µm (mil))	Impacto de dardo (g)	Desgarro MD (g)	Desgarro TD (g)
COMP-1	25,4 (1,0)	112	31	751
INV-I-1	25,4 (1,0)	200	86	589
INV-I-2	12,7 (0,5)	183	19	387

INV-J-1	25,4 (1,0)	314	82	532
INV-J-2	12,7 (0,5)	258	21	342
INV-H-1	25,4 (1,0)	261	88	553
INV-H-2	12,7 (0,5)	238	21	313
INV-K-1	25,4 (1,0)	219	79	763
INV-K-2	12,7 (0,5)	279	21	399

- Los resultados indican que las películas formadas a partir de polímeros de PE del tipo descrito en el presente documento presentan una alta tenacidad como se pone de manifiesto por las propiedades de desgarro e impacto incluso con un calibre de película de 12,6 micrómetros (0,5 mil). Por el contrario, la resina de MDPE convencional, muestra COMP-1, no se pudo convertir en una película de 12,7 micrómetros (0,5 mil) debido a la poca estabilidad de la burbuja. Los polímeros de PE del tipo descrito en el presente documento se pueden reducir de calibre ventajosamente al mismo tiempo que conservan sus propiedades de impacto y resistencia al desgarro.
- 5
- 10 Se investigaron propiedades adicionales de las muestras y los resultados se presentan en las Tablas 6-8. Las muestras COMP-1a y COMP-1b se obtuvieron de dos lotes diferentes de la muestra comparativa COMP-1.

Tabla 6

Muestra	HLMl (dg/min)	Desgarro MD (g)	Desgarro TD (g)	Turbidez (%)	Brillo 60%	Viscosidad de cizalla cero (Pa.s)	tau (s)	CY-a	M _n (kg/mol)	M _w (kg/mol)	M _z (kg/mol)	M _w /M _n
INV-G	9,5	88	553	80	10	7,4E+04	0,5306	0,5419	12,1	201,3	701,9	16,7
INV-H	15,0	86	589	84	9	6,7E+04	0,5356	0,5296	10,6	192,2	724,6	18,2
INV-I	10,1	82	532	79	10	7,3E+04	0,5137	0,5425	11,9	200,3	687,1	16,8
INV-J	9,5	79	763	77	11	8,7E+04	0,5619	0,5155	11,7	208,1	737,5	17,8
INV-K	5,4	47	768	90	n/a	1,4E+05	0,9874	0,5262	31,2	242,8	715	7,8
INV-L	9,2	54	799	92	n/a	1,0E+05	0,8400	0,4611	31,6	217,1	675	6,9
INV-M	8,6	33	801	92	n/a	1,1E+05	0,8674	0,4705	26,9	224,2	727	8,3
INV-N	5,8	46	648	90	n/a	1,4E+05	0,9975	0,5034	25,6	230,2	735	9,0
COMP-1a	23,1	62	543	53	n/a	3,6E+05	0,9317	0,1778	12,1	186,5	1220	15,4
COMP-1b	24,1	56	700	59	15	3,1E+05	0,822	0,1836	13,1	195,0	1649,4	14,9

Tabla 7

Muestra	Tensión de fluencia MD (%)	Límite elástico MD (MPa (psi))	Deformación de rotura por tracción MD (%)	Resistencia a la rotura por tracción MD (MPa (psi))	Módulo MD (MPa (psi))	Módulo secante MD al 1% (MPa (psi))	Módulo secante MD al 2% (MPa (psi))
INV-K	5,4	21,5 (3.124)	254	79,6 (11.542)	733,8 (106.400)	664,5 (96.356)	542,9 (78.726)
INV-L	4,6	20,7 (3.000)	333	71,4 (10.347)	733,2 (106.319)	657,8 (95.379)	533,1 (77.297)
INV-M	4,6	20,9 (3.034)	287	69,0 (10.002)	730,8 (105.969)	677,6 (98.246)	550,5 (79.817)
INV-N	5,0	21,9 (3.172)	256	82,9 (12.020)	747,4 (108.376)	684,6 (99.268)	561,9 (81.479)
COMP-1	68,4	25,0 (3.626)	493	55,4 (8.037)	631,7 (91.603)	570,0 (82.650)	456,3 (66.165)

Tabla 8

Muestra	Tensión de fluencia TD (%)	Límite elástico TD (MPa (psi))	Límite elástico TD (MPa (psi))	Deformación de rotura por tracción TD (%)	Resistencia a la rotura por tracción TD (MPa (psi))	Módulo TD (MPa (psi))	Módulo TD (MPa (psi))	Módulo secante TD al 1% (MPa (psi))	Módulo secante TD al 2% (MPa (psi))
INV-K	3,9	3.718	25,6	505	47,4 (6.878)	169.562	1.169	146.910	774,6 (112.320)
INV-L	4,0	3.832	26,4	603	50,0 (7.249)	166.246	1.146	145.237	773,0 (112.082)
INV-M	3,9	3.864	26,6	570	46,4 (6.721)	170.351	1.175	148.320	786,0 (113.967)
INV-N	3,6	3.805	26,2	545	52,7 (7.647)	168.613	1.163	146.068	770,4 (111.707)
COMP-1	7,2	3.261	22,5	622	45,0 (6.531)	108.688	749	93.338	491,7 (71.292)

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno-alfa-olefina que tiene:
- 5 (a) una densidad de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc en donde la densidad se refiere a la masa por unidad de volumen de polímero determinada de acuerdo con la norma ASTM D1505;
- (b) un peso molecular medio ponderado de 150.000 g/mol a 300.000 g/mol; y
- 10 (c) un índice de fluidez con una carga de 2,16 kg de 0,01 dg/min a 0,5 dg/min, en donde el índice de fluidez representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2,16 kg a 190°C determinada de acuerdo con la norma ASTM D1238;
- 15 en donde una película soplada de 25,4 micrómetros (1 mil) formada a partir del copolímero de etileno-alfa-olefina se caracteriza por
- (i) una resistencia al impacto por dardo mayor que 4445 g/micrómetro (175 g/mil) medido de acuerdo con el método A de la norma ASTM D1709 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil);
- 20 (ii) una resistencia al desgarro en la dirección de la máquina Elmendorf mayor que 508 g/micrómetro (20 g/mil) medido de acuerdo con la norma ASTM D1922 utilizando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil); y
- 25 (iii) una resistencia al desgarro en dirección transversal Elmendorf mayor que 12065 g/micrómetro (475 g/mil) medido de acuerdo con la norma ASTM D1922 usando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil), en donde el copolímero comprende 1-hexeno y el copolímero tiene un valor CY-a de 0,35 a 0,65 en donde la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
- 30
2. El copolímero de la reivindicación 1, que es un polímero bimodal.
3. El copolímero de la reivindicación 2, en donde el componente de peso molecular inferior tiene un peso molecular medio ponderado de 5.000 g/mol a 100.000 g/mol.
- 35
4. El copolímero de la reivindicación 2, en donde el componente de peso molecular superior tiene un peso molecular medio ponderado de 300.000 g/mol a 600.000 g/mol.
5. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un peso molecular medio numérico de 8.000 g/mol a 35.000 g/mol.
- 40
6. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene una distribución de pesos moleculares de 4 a 30.
7. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un valor $\text{Eta}(0)$ de 1×10^4 Pa·s a 5×10^5 Pa·s en donde la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
- 45
8. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un valor de CY-a de 0,40 a 0,60 en donde la viscosidad dinámica compleja frente al barrido de frecuencia se ajusta a la ecuación de Carreau-Yasuda con un valor de $n = 0,1818$.
- 50
9. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un índice de fluidez con una carga de 5,0 kg de 0,01 dg/min a 1 dg/min, en donde el índice de fluidez representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 5,0 kg a 190°C determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238.
- 55
10. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un índice de fluidez con una carga de 10,0 kg de 0,01 dg/min a 5 dg/min en donde el índice de fluidez representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 10,0 kg a 190°C determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238.
- 60
11. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene un índice de fluidez de carga alta con una carga de 21,6 kg de 4 dg/min a 25 dg/min en donde el índice de fluidez de carga alta representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21,6 kg a 190°C determinado de acuerdo con la norma ASTM D1238.
- 65

ES 2 930 640 T3

12. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene una tensión de fluencia en la dirección de la máquina de menos de 8% determinada de acuerdo con la norma ASTM D882.
- 5 13. El copolímero de la reivindicación 1, que tiene una suma de la tensión de fluencia en la dirección de la máquina y la tensión de fluencia en la dirección transversal de menos de 15% determinada de acuerdo con la norma ASTM D882.
- 10 14. La película de la reivindicación 1, que tiene un impacto Spencer de 0,25 J a 2,5 J medido de acuerdo con la norma ASTM D3420 usando una probeta que tiene un espesor de 25,4 micrómetros (1 mil).
15. La película de la reivindicación 1, que tiene un valor de turbidez mayor que 70%, o que tiene un valor de turbidez mayor que 80% determinado de acuerdo con la norma ASTM D1003.