



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 331**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**C08L 23/16** (2006.01)  
**C08L 23/04** (2006.01)  
**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01950381 .2**  
96 Fecha de presentación : **22.06.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1294565**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2003**

54 Título: **Mezclas de polietileno de baja densidad y polietileno de muy baja densidad producidas con metaloceno.**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2010**

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

72 Inventor/es: **Farley, James, M.;**  
**Halle, Richard, W.;**  
**Panagopoulos, George;**  
**Laurent, Douglas, J.;**  
**Davis, Donna, S.;**  
**Simpson, David, M.;**  
**Cable, Kevin y**  
**Malakoff, Alan, M.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 339 331 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de polietileno de baja densidad y polietileno de muy baja densidad producidas con metaloceno.

## 5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere, de manera general, a poliolefinas de muy baja densidad y a películas producidas a partir de poliolefinas de muy baja densidad. Más específicamente, la presente invención está dirigida a polietilenos de muy baja densidad producidos usando catalizadores de metaloceno, y a películas coladas por extrusión formadas por polietilenos de muy baja densidad preparados por metaloceno que tienen unas propiedades mecánicas y de sellado mejoradas en relación a las películas de polietileno de baja densidad convencionales.

## 2. Antecedentes

Se han usado con éxito diversos materiales poliméricos en películas coladas finas. Un procedimiento de colado de película típico incluye las etapas de extrusión del polímero, alimentación del fundido a través de una boquilla de ranura, adelgazamiento por estirado ("draw-down") del fundido en el espacio de aire, colado en rodillo frío, rajado para recortar los bordes, tratamiento superficial si fuera necesario, y devanado. La película de poliolefina puede ser extruida sobre un sustrato de papel, hoja de metal u otro material de sustrato flexible para formar un sustrato revestido por extrusión. La extrusión de capas múltiples de materiales poliméricos, que incluyen poliolefinas así como otros materiales, un procedimiento denominado a veces "coextrusión", es bien conocido también.

Se han usado diversos procedimientos de polimerización para preparar poliolefinas, que incluyen polietileno y polipropileno, adecuadas para aplicaciones de revestimiento por extrusión. Tales procedimientos incluyen polimerización en fase gaseosa, polimerización en disolución y polimerización en masa. Más específicamente, se han usado procedimientos de polimerización en fase gaseosa usando sistemas catalíticos Ziegler-Natta o basados en vanadio para preparar "polietilenos de baja densidad" ("LDPEs"), es decir, polietilenos que tienen densidades de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>; "polietilenos de densidad media" ("MDPEs"), es decir, polietilenos que tienen densidades de 0,929 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>; y "polietilenos de alta densidad" ("HDPEs"), es decir, polietilenos que tienen densidades mayores que 0,940.

El mercado del revestimiento por extrusión de polietileno de baja densidad está dominado por el LDPE convencional preparado en un procedimiento de alta presión. De manera general, se prefiere el LDPE porque es fácil de extruir, tiene una alta resistencia en estado fundido, minimizando de este modo el estrechamiento ("neck-in"), y tiene unas buenas características de sellado. El polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") ofrece una tenacidad del revestimiento mejorada, pero su relativamente estrecha distribución de pesos moleculares lo hace más difícil de extruir, y tiene unas propiedades de sellado relativamente deficientes; el LLDPE constituye aproximadamente el 5% del mercado de la extrusión de polietileno de baja densidad.

Aunque el LDPE y el LLDPE se usan ampliamente, estos materiales sufren varias desventajas en aplicaciones de revestimiento por extrusión. En aplicaciones que requieren la adhesión de un revestimiento a polipropileno, el LDPE y el LLDPE ofrecen una adhesión relativamente deficiente, necesitando así el gasto extra y la complejidad de una capa adhesiva o de unión. Sería deseable, por tanto, tener un material de revestimiento por extrusión basado en polietileno capaz de mejorar la adhesión a sustratos de polipropileno. Además, sería deseable tener un material de revestimiento por extrusión que ofrezca propiedades mecánicas mejoradas y un rendimiento de sellado mejorado. Además, sería deseable tener un material de revestimiento por extrusión capaz de ser formado en una capa más fina que lo que es posible convencionalmente con LDPE y LLDPE. Aún más, sería deseable tener un material de revestimiento por extrusión que proporcione mejores propiedades organolépticas que el LLDPE.

La patente de EE.UU. N° 5.382.631 describe mezclas de interpolímeros lineales preparadas a partir de componentes que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha (p.ej., Mw/Mn ≤ 3) y una distribución de la composición estrecha (p.ej., CDBI > 50%). Las mezclas tienen o bien Mw/Mn > 3 y/o CDBI < 50%, y combinaciones de cada uno, y pueden ser bimodales con respecto a cualquiera o ambos entre peso molecular y/o contenido de comonomero. Las mezclas están, de manera general, exentas de componentes de mezcla que tengan tanto un peso molecular medio más alto como un contenido de comonomero medio más bajo que otros componentes de la mezcla.

## 55 3. Compendio de la invención

En una realización, la presente invención está dirigida a una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla un polímero de polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que tiene una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, y un polímero de polietileno de baja densidad (LDPE), que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, los polímeros de VLDPE y LDPE son polímeros catalizados por metaloceno. En particular, la presente invención proporciona una composición de mezcla de polímeros que comprende de 1 a 99% en peso de un copolímero de VLDPE derivado de etileno y uno o más comonomeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. El copolímero tiene un contenido de comonomero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y una distribución de la composición bimodal. La mezcla comprende adicionalmente de 1 a 99% en peso de un LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

## ES 2 339 331 T3

En otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros adecuada para el uso como película o revestimiento, incluyendo la mezcla de polímeros de 1 a 99% en peso de un polímero VLDPE producido por metaloceno que tiene una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, y de 1 a 99% en peso de un polímero de LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>, en donde la suma del VLDPE y el LDPE es 100%. Alternativamente, la mezcla puede tener de 5 a 95%, de 10 a 90% o de 15 a 85% en peso del polímero de LDPE. El polímero VLDPE puede tener un índice de fluidez de 6 a 15 dg/min, o de 9 a 12 dg/min. El polímero de VLDPE puede ser un homopolímero de etileno, o un copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>. El polímero LDPE puede tener un índice de fluidez de 0,5 a 15 dg/min, o de 1 a 10 dg/min. El polímero LDPE puede ser un homopolímero de etileno, o un copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla un polímero VLDPE producido por metaloceno en fase gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> y teniendo una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 5 a 20 g/10 min; y un polímero LDPE producido por metaloceno, siendo el polímero LDPE un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> y teniendo una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 15 g/10 min. En esta realización, la mezcla incluye 5-95% en peso del polímero VLDPE y 95-5% en peso del polímero LDPE, en base al peso total de los polímeros VLDPE y LDPE.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla un polímero VLDPE producido por metaloceno en fase gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, y teniendo una densidad de 0,910 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez de 5 a 20 g/10 min, un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) de 60 a 80% en peso y una distribución de pesos moleculares (MWD) de 2,2 a 2,8; y un polímero LDPE producido por metaloceno, siendo el polímero LDPE un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno y teniendo una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 10 g/10 min. En esta realización, la mezcla incluye preferiblemente 10-90% en peso del polímero VLDPE y 90-10% en peso del polímero LDPE, en base al peso total de los polímeros VLDPE y LDPE.

En una realización, la presente invención está dirigida a una mezcla de polímeros VLDPE/LDPE, incluyendo la mezcla un polímero VLDPE producido por metaloceno que comprende un copolímero de etileno con un contenido de comonómero de 25% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos, y más preferiblemente 15% en peso o menos.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla de 1 a 99% en peso de un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y de 1 a 99% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>, en donde la suma del peso del copolímero y el polímero de polietileno de baja densidad es 100%. El copolímero se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, y una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2.

En otra realización, la presente invención está dirigida a un artículo, incluyendo el artículo un sustrato y una película dispuesta sobre el sustrato. La película incluye una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla de polímeros de 1 a 99% en peso de un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y de 1 a 99% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>, en donde la suma del peso del copolímero y el polímero de polietileno de baja densidad es 100%. El copolímero se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, y una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una composición de mezcla de polímeros, incluyendo la composición (a) un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y (b) un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. El copolímero se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y una distribución de la composición bimodal.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una película monocapa formada a partir de una mezcla que incluye (a) un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y (b) un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. El copolímero se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y una distribución de la composición bimodal.

## ES 2 339 331 T3

En otra realización, la presente invención está dirigida a una película multicapas, incluyendo la película una primera capa y una segunda capa, e incluyendo al menos una de las capas una composición de mezcla de polímeros. La composición de mezcla de polímeros incluye (a) un copolímero derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina  $C_3$ - $C_{20}$ , y (b) un polímero de LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. El copolímero se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y una distribución de la composición bimodal.

En otra realización, la presente invención está dirigida a una composición de mezcla de polímeros, incluyendo la composición un polímero de polietileno lineal de muy baja densidad catalizado por metaloceno y un polímero de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. El polímero de polietileno de muy baja densidad se caracteriza además por propiedades que incluyen una o más de las siguientes: un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso, una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, un índice de amplitud de distribución de la composición de 50% a 85%, una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, y una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2.

El polietileno tiene dos picos en una medición TREF.

En otra realización, la presente invención proporciona una película polimérica, siendo la película colada por extrusión a partir de una mezcla de un polímero VLDPE producido por metaloceno y un LDPE, como se describe anteriormente.

En otra realización, la presente invención está dirigida a películas monocapa formadas a partir de las mezclas de polímeros de la invención.

En otra realización, la presente invención está dirigida a películas multicapas, en las que al menos una capa de la película multicapas está formada por una mezcla de polímeros de la invención.

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

En otra realización, la presente invención proporciona un artículo de fabricación, incluyendo el artículo un sustrato flexible y una película polimérica revestida por extrusión sobre el sustrato, en donde la película polimérica es una mezcla de un polímero VLDPE producido por metaloceno y un LDPE como se describe anteriormente. El sustrato puede ser un material flexible, tal como papel, una hoja de metal, un material polimérico flexible, u otro sustrato flexible capaz de ser revestido.

Las mezclas y películas de la presente invención muestran unas propiedades mecánicas y/o de sellado mejoradas, en relación a los materiales de LDPE y LLDPE de la técnica anterior.

### 4. Descripción detallada

#### 4.1. Polímeros VLDPE

Las mezclas de polímeros y películas de la presente invención incluyen un polímero de polietileno de muy baja densidad (VLDPE). Como se emplea en la presente memoria, los términos “polímero de polietileno de muy baja densidad” y “polímero VLDPE” se refieren a un homopolímero o preferiblemente copolímero de polietileno que tiene una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>. Los polímeros que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también están incluidos dentro del término “copolímero” empleado en la presente memoria. Los comonómeros que son útiles en general para preparar copolímeros de VLDPE incluyen  $\alpha$ -olefinas, tales como  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{20}$  y preferiblemente  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$ . El comonómero de  $\alpha$ -olefina puede ser lineal o ramificado, y se pueden usar dos o más comonómeros, si se desea. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{12}$  lineales, y  $\alpha$ -olefinas que tienen una o más ramas de alquilo  $C_1$ - $C_3$ , o un grupo arilo. Los ejemplos específicos incluyen propileno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno. Se debe apreciar que la lista de comonómeros anterior es meramente ejemplar, y no pretende ser limitante. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno.

Otros comonómeros útiles incluyen dienos conjugados y no conjugados, acetileno, que pueden estar incluidos en cantidades menores en composiciones de terpolímeros. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros son, preferiblemente, diolefinas hidrocarbonadas de cadena lineal o alquenos sustituidos con cicloalqueno, que tienen 6 a 15 átomos de carbono. Los dienos no conjugados adecuados incluyen, por ejemplo: (a) dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,4-

ciclohexadieno; 1-5-ciclooctadieno y 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos de anillos condensados y con puente alicíclicos de anillos múltiples, tales como tetrahidroindeno; norbornadieno; metil-tetrahidroindeno; dicitopentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquénil-, alquiliden-, cicloalquénil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalquénilo, tales como vinilciclohexeno, alilciclohexeno, vinilcicloocteno, 4-vinilciclohexeno, alilciclododeceno, y vinilciclododeceno. De los dienos no conjugados usados típicamente, los dienos preferidos son dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, y tetraciclo-(Δ-11,12)-5-,8-dodeceno. Son diolefinas particularmente preferidas el 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, dicitopentadieno (DCPD), norbornadieno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB). Nótese que en toda esta descripción los términos “dieno no conjugado” y “dieno” se usan de manera intercambiable.

Se debe apreciar que la cantidad de comonomero usada dependerá de la densidad deseada del polímero VLDPE y de los comonomeros específicos seleccionados. En general, el comonomero estará presente en una cantidad de 0 a 15% en peso, típicamente 5 a 15% en peso para comonomeros preferidos tales como buteno, hexeno y octeno. Es bien entendido en la técnica que, para un comonomero dado, la densidad del polímero VLDPE producido a partir del mismo disminuye según aumenta el contenido de comonomero. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente el contenido de comonomero apropiado para producir un polímero VLDPE que tenga una densidad deseada.

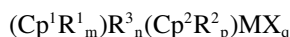
El polímero VLDPE tiene una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>, y preferiblemente al menos 0,890 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente al menos 0,900 g/cm<sup>3</sup>. Así, un intervalo de densidades preferido para el polímero VLDPE es 0,900 g/cm<sup>3</sup> a 0,915 g/cm<sup>3</sup>. Los límites inferiores alternativos de la densidad del polímero VLDPE incluyen 0,905 g/cm<sup>3</sup> ó 0,910 g/cm<sup>3</sup>.

El polímero VLDPE se caracteriza además por un índice de fluidez (IF) de 0,5 a 20 g/10 min (dg/min), medido de acuerdo con ASTM-1238, condición E. En una o más realizaciones específicas, los límites inferiores alternativos para el índice de fluidez incluyen 0,7 y 1,0 g/10 min, y los límites superiores alternativos para el índice de fluidez incluyen 5, 10 y 15 g/10 min, estando los intervalos de índices de fusión entre cualquier límite inferior y cualquier límite superior dentro del alcance de la invención. En una realización preferida, el índice de fluidez es 5 dg/min o menos.

En una realización, el polímero VLDPE se prepara en un procedimiento de polimerización catalizado por metaloceno. Como se emplea en la presente memoria, los términos “VLDPE catalizado por metaloceno”, “VLDPE producido por metaloceno” o “m-VLDPE” se refieren a un polímero VLDPE que tiene las propiedades de densidad e índice de fluidez descritas en la presente memoria, y que se producen en presencia de un catalizador de metaloceno. Un experto en la técnica reconocerá que un polímero VLDPE catalizado por metaloceno tiene propiedades mensurables distinguibles de un polímero VLDPE que tenga los mismos comonomeros en los mismos porcentajes de peso, pero producidos a partir de un procedimiento diferente, tal como un procedimiento de polimerización Ziegler-Natta convencional.

Los términos “metaloceno” y “precursor de catalizador de metaloceno”, como se emplean en la presente memoria, significan compuestos que tienen un metal (M) de transición del Grupo 4, 5 ó 6, con un ligando o ligandos ciclopentadienilo (Cp) que puede(n) estar sustituido(s), al menos un ligando (X) no derivado de un ciclopentadienilo, y cero o un ligando (Y) que contiene un heteroátomo, estando los ligandos coordinados a M y correspondiendo en número a la valencia del mismo. Los precursores de catalizadores de metaloceno requieren, de manera general, la activación con un co-catalizador adecuado (denominado “activador”), con el fin de proporcionar un “catalizador de metaloceno activo”, es decir, un complejo organometálico con un sitio de coordinación vacante que puede coordinar, insertar, y polimerizar olefinas. El precursor de catalizador de metaloceno es preferiblemente uno de, o una mezcla de, los compuestos de metaloceno de cualquiera o ambos de los siguientes tipos:

(1) Complejos de ciclopentadienilo (Cp) que tienen dos sistemas anulares Cp por ligandos. Los ligandos Cp forman un complejo “sandwich” con el metal, y pueden ser libres para rotar (no tener puente) o estar bloqueados en una configuración rígida mediante un grupo formador de puente. Los ligandos anulares Cp pueden ser iguales o diferentes, sin sustituir, sustituidos, o un derivado de los mismos, tal como un sistema anular heterocíclico que puede estar sustituido, y las sustituciones pueden condensarse para formar otros sistemas anulares saturados o insaturados tales como sistemas anulares tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. Estos complejos de ciclopentadienilo tienen la fórmula general

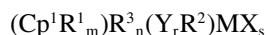


en la que: Cp<sup>1</sup> y Cp<sup>2</sup> son anillos de ciclopentadienilo iguales o diferentes; R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, halocarbil, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo o grupo organometaloide sustituido con halocarbil que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; m es 0 a 5; p es 0 a 5; dos sustituyentes R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> en átomos de carbono adyacentes del anillo ciclopentadienilo asociado con los mismos pueden unirse entre sí para formar un anillo que contiene de 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono; R<sup>3</sup> es un grupo formador de puente; n es el número de átomos en la cadena directa entre los dos ligandos y es 0 a 8, preferiblemente 0 a 3; M es un metal de transición que tiene una valencia de 3 a 6, preferiblemente del grupo 4, 5

## ES 2 339 331 T3

ó 6 de la tabla periódica de los elementos, y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto; cada X es un ligando no ciclopentadienilo, y es, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo, grupo organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo o grupo organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, y q es igual a la valencia de M menos 2.

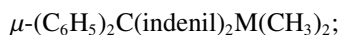
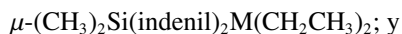
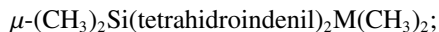
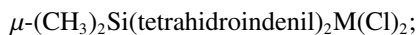
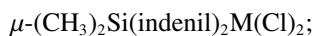
(2) Complejos de monociclopentadienilo que tienen sólo un sistema anular Cp como ligando. El ligando Cp forma un complejo "medio sandwich" con el metal, y puede ser libre para rotar (no tener puentes) o estar bloqueado en una configuración rígida mediante un grupo formador de puente a un ligando que contiene un heteroátomo. Las estructuras de puente pueden ser configuraciones meso o estereoisómeros racémicos, o una mezcla de los mismos. El ligando anular Cp puede ser no sustituido, sustituido, o un derivado del mismo tal como un sistema anular heterocíclico que puede estar sustituido, y las sustituciones pueden condensarse para formar otros sistemas anulares saturados o insaturados, tales como sistemas anulares de tetrahidroindenilo, indenilo o fluorenilo. El ligando que contiene un heteroátomo está unido tanto al metal como opcionalmente al ligando Cp mediante el grupo formador de puente. El heteroátomo en sí es un átomo con un número de coordinación de tres, del grupo 15 ó 16 de la tabla periódica de los elementos. Estos complejos de mono-ciclopentadienilo tienen la fórmula general



en la que: cada  $\text{R}^1$  es, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo o grupo organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, "m" es 0 a 5, y dos sustituyentes  $\text{R}^1$  sobre átomos de carbono adyacentes del anillo ciclopentadienilo asociado con los mismos pueden estar unidos entre sí para formar un anillo que contiene de 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono;  $\text{R}^3$  es un grupo formador de puente; "n" es 0 a 3; M es un metal de transición que tiene una valencia de 3 a 6, preferiblemente del grupo 4, 5 ó 6 de la tabla periódica de los elementos, y está preferiblemente en su estado de oxidación más alto; Y es un grupo que contiene un heteroátomo, en el que el heteroátomo es un elemento con un número de coordinación de tres, del grupo VA o un número de coordinación de dos del grupo VIA, preferiblemente nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre;  $\text{R}^2$  es un radical seleccionado de un grupo que consiste en radicales hidrocarbonados  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ , radicales hidrocarbonados  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  sustituidos, en los que uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un átomo de halógeno, y cuando Y es de coordinación tres y no tiene puente, puede haber dos grupos  $\text{R}^2$  en Y, siendo cada uno independientemente un radical seleccionado del grupo que consiste en radicales hidrocarbonados  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$ , radicales hidrocarbonados  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  sustituidos, en los que uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados por un átomo de halógeno, y cada X es un ligando no ciclopentadienilo y es, independientemente, un halógeno o un hidrocarbilo, oxihidrocarbilo, halocarbilo, grupo organometaloide sustituido con hidrocarbilo, grupo organometaloide sustituido con oxihidrocarbilo o grupo organometaloide sustituido con halocarbilo que contiene hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, "s" es igual a la valencia de M menos 2.

Los ejemplos de metallocenos de biseiclopentadienilo del tipo descrito en el grupo (1) anterior para producir los polímeros m-VLDPE de la invención se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.324.800; 5.198.401; 5.278.119; 5.387.568; 5.120.867; 5.017.714; 4.871.705; 4.542.199; 4.752.597; 5.132.262; 5.391.629; 5.243.001; 5.278.264; 5.296.434; y 5.304.614.

Son ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de metallocenos de biseiclopentadienilo con puente adecuados del tipo descrito en el grupo (1) anterior los isómeros racémicos de:



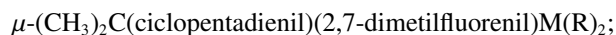
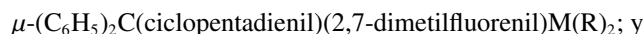
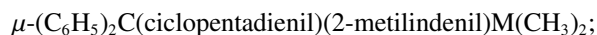
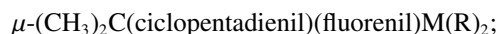
en los que M es Zr ó Hf.

Los ejemplos de metallocenos de ciclopentadienilo no simétricos adecuados del tipo descrito en el grupo (1) anterior se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.892.851; 5.334.677; 5.416.228; y 5.449.651; y en la publicación *J. AM. Chem. Soc.* 1988, 110, 6255.

Son ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de metallocenos de ciclopentadienilo no simétricos del tipo descrito en el grupo (1):



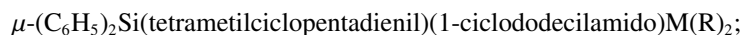
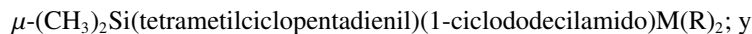
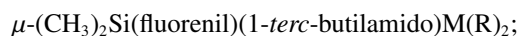
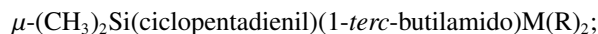
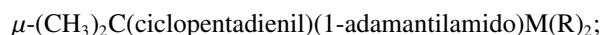
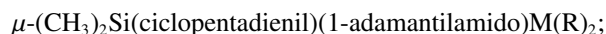
## ES 2 339 331 T3



en los que M es Zr ó Hf, y R es Cl ó CH<sub>3</sub>.

Los ejemplos de metallocenos de monociclopentadienilo adecuados del tipo descrito en el grupo (2) anterior se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.026.798; 5.057.475; 5.350.723; 5.264.405; 5.055.438; y en la solicitud de patente internacional WO 96/002244.

Son ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de metallocenos de monociclopentadienilo preferidos del tipo descrito en el grupo (2):



en los que M es Ti, Zr ó Hf, y R es Cl ó CH<sub>3</sub>.

Otra clase de complejos organometálicos que son catalizadores útiles para los polímeros VLDPE descritos en la presente memoria son aquellos con sistemas de ligando diimido, tales como los descritos en la solicitud de patente internacional WO 96/23010.

Los compuestos de metalloceno son puestos en contacto con un activador para producir un catalizador activo. Una clase de activadores es la de aniones no coordinantes, donde el término “anión no coordinante” (NCA) significa un anión que o bien no se coordina con el catión metálico de transición o bien que se coordina sólo débilmente con el catión metálico de transición, permaneciendo de este modo suficientemente lábil para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Los aniones no coordinantes “compatibles” son aquellos que no se degradan a la neutralidad cuando el complejo inicialmente formado se descompone. Además, el anión no transferirá un sustituyente o fragmento aniónico al catión para causar que forme un compuesto de metalloceno de coordinación cuatro neutro y un subproducto neutro del anión. Los aniones no coordinantes útiles de acuerdo con esta invención son aquellos que son compatibles, estabilizan el catión del metalloceno en el sentido de equilibrar su carga iónica en un estado +1, y conservan no obstante suficiente labilidad para permitir su desplazamiento por un monómero etilénica o acetilénicamente insaturado durante la polimerización. Adicionalmente, los aniones útiles en esta invención serán grandes o voluminosos, en el sentido de tener suficiente tamaño molecular para inhibir en gran medida o impedir la neutralización del catión del metalloceno por bases de Lewis distintas a los monómeros polimerizables que puedan estar presentes en el procedimiento de polimerización. Típicamente, el anión tendrá un tamaño molecular mayor que o igual a aproximadamente 4 angstroms.

Un método adicional de preparación de catalizadores de metalloceno utiliza la ionización de precursores aniónicos que son inicialmente ácidos de Lewis neutros pero forman el catión y anión tras una reacción de ionización con los compuestos de metalloceno. Por ejemplo, el tris(pentafluorofenil)boro actúa para abstraer un ligando alquilo, hidruro o sililo del compuesto de metalloceno para dar un catión de metalloceno y un anión no coordinante estabilizante; véanse, p.ej., las patentes europeas EP-A-0 427 697 y EP-A-0 520 732. También se pueden preparar catalizadores de metalloceno para polimerización por adición mediante la oxidación de los centros metálicos de compuestos de metales de transición con precursores aniónicos que contienen grupos oxidantes metálicos junto con los grupos aniónicos; véase la patente europea EP-A-0 495 375.

## ES 2 339 331 T3

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

sales de amonio trialquil-sustituido, tales como:

- tetrafenilborato de trietilamonio;
- tetrafenilborato de tripropilamonio;
- tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio;
- tetrakis(p-tolil)borato de trimetilamonio;
- tetrakis(o-tolil)borato de trimetilamonio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tributilamonio;

sales de N,N-dialquilanilinio, tales como:

- tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- tetrakis(heptafluoronaftil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- tetrakis(perfluoro-4-bifenil)borato de N,N-dimetilanilinio;
- tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio;
- tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio; y
- tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio;

sales de dialquilamonio, tales como:

- tetrakis(pentafluorofenil)borato de di-(isopropil)amonio; y
- tetrafenilborato de dicitclohexilamonio; y

sales de triarilfosfonio, tales como:

- tetrafenilborato de trifenilfosfonio;
- tetrafenilborato de tri(metilfenil)fosfonio; y
- tetrafenilborato de tri(dimetilfenil)fosfonio.

Los ejemplos adicionales de precursores aniónicos adecuados incluyen aquellos que incluyen un ión carbonio estable, y un anión no coordinante compatible. Estos incluyen:

- tetrakis(pentafluorofenil)borato de tropilio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
- tetrakis(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio);
- feniltris(pentafluorofenil)borato de tropilio;
- fenil-(trispentafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
- fenil-tris(pentafluorofenil)borato de benceno(diazonio);
- tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de tropilio;
- tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio;
- tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno(diazonio);
- tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato de tropilio;
- tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)borato de benceno(diazonio);

tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de tropilio;  
 tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de trifenilmetilio;  
 5 tetrakis(3,4,5-trifluorofenil)aluminato de benceno(diazonio);  
 tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de tropilio;  
 tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de trifenilmetilio;  
 10 tetrakis(1,2,2-trifluoroetenil)borato de benceno(diazonio);  
 tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de tropilio;  
 tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de trifenilmetilio; y  
 15 tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato de benceno(diazonio).

Donde los ligandos metálicos incluyen restos haluro, por ejemplo, dicloruro de (metil-fenil)sililen(tetra-metil-ciclopentadienil)(*terc*-butilamido)circonio, que no son capaces de producir abstracción ionizante bajo condiciones  
 20 estándar, se pueden convertir por reacciones de alquilación conocidas con compuestos organometálicos tales como hidruros o alquilos de litio o aluminio, alquilalumoxanos o reactivos de Grignard. Véanse las patentes europeas EP-A-0 500 944, EP-A1-0 570 982 y EP-A1-0 612 768 para procedimientos que describen la reacción de compuestos de alquilaluminio con compuestos de metaloceno sustituidos con dihaluro antes de o con la adición de compuestos aniónicos activadores. Por ejemplo, se puede mezclar un compuesto de alquilaluminio con el metaloceno antes de su  
 25 introducción en el recipiente de reacción. Dado que el alquilaluminio es también adecuado como depurador (como se describe más adelante), su uso en exceso del normalmente requerido estequiométricamente para la alquilación del metaloceno permitirá su adición al disolvente de reacción con el compuesto de metaloceno. Normalmente, no se añadiría alumoxano con el metaloceno, para evitar la activación prematura, pero se puede añadir directamente al recipiente de reacción en presencia de los monómeros polimerizables cuando sirve tanto como depurador como  
 30 activador de alquilación.

Los alquilalumoxanos son adicionalmente adecuados como activadores del catalizador, particularmente para aque-  
 llos metalocenos que tienen ligandos haluro. Un alumoxano útil como activador del catalizador es típicamente un com-  
 35 puesto de aluminio oligomérico representado por la fórmula general  $(R-Al-O)_n$ , que es un compuesto cíclico, ó  $R(R-Al-O)_nAlR_2$ , que es un compuesto lineal. En estas fórmulas, cada R ó  $R_2$  es un radical alquilo  $C_1$  a  $C_5$ , por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, y “n” es un número entero de 1 a aproximadamente 50. Lo más preferiblemente, R es metilo y “n” es al menos 4, es decir, metilalumoxano (MAO). Los alumoxanos se pueden preparar por diversos procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede tratar un alquilaluminio con agua disuelto en un disolvente orgánico inerte, o se puede poner en contacto con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado suspendido  
 40 en un disolvente orgánico inerte, para dar un alumoxano. De manera general, ya sea como se prepare, la reacción de un alquilaluminio con una cantidad limitada de agua da una mezcla de las especies lineal y cíclica del alumoxano.

Preferiblemente, también se usa un compuesto depurador. El término “compuesto depurador”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a aquellos compuestos eficaces para retirar impurezas polares del disolvente de  
 45 reacción. Tales impurezas pueden ser introducidas de manera inadvertida con cualquiera de los componentes de la reacción de polimerización, particularmente con el disolvente, la alimentación de monómero y comonómero, y afecta de manera adversa a la actividad y estabilidad del catalizador, disminuyendo o incluso eliminando la actividad catalítica, particularmente cuando un par catión de metaloceno-anión no coordinante es el sistema catalítico. Las impurezas polares, o venenos del catalizador, incluyen agua, oxígeno, hidrocarburos oxigenados e impurezas metálicas. Prefe-  
 50 riblemente, se realizan etapas ante la provisión de tales en el recipiente de reacción, por ejemplo, por tratamiento químico o técnicas de separación cuidadosa después o durante la síntesis o preparación de los diversos componentes, pero normalmente se requerirán aún ciertas cantidades menores de compuesto depurador en el procedimiento de po-  
 55 limerización en sí. Típicamente, el compuesto depurador será un compuesto organometálico tal como los compuestos organometálicos del Grupo 13 de las patentes de EE.UU. Nos. 5.153.157 y 5.241.025; la patente europea EP-A-0 426 638; la solicitud de patente internacional WO-A-91/09882; la solicitud de patente internacional WO-A-94/03506; y la solicitud de patente internacional WO-A-93/14132. Los compuestos ejemplares incluyen trietilaluminio, trietilborano, tri-isobutilaluminio, isobutil-aluminoxano, aquellos que tienen sustituyentes voluminosos unidos covalentemente al centro metálico o metaloide, prefiriéndose minimizar la interacción adversa con el catalizador activo.

El sistema catalítico está preferiblemente soportado sobre un soporte, típicamente un óxido o cloruro inorgánico  
 60 o un material resinoso tal como polietileno. Preferiblemente, el sistema catalítico incluye un componente de metaloceno con componentes de ciclopentadienilo únicos o múltiples hechos reaccionar bien con un componente de alquilo o alcoxi metálico o bien con un componente de compuesto iónico. Estos catalizadores pueden incluir composicio-  
 65 nes precursoras parcial y/o totalmente activadas. Los catalizadores pueden ser modificados por prepolymerización o encapsulación. Se describen metalocenos y sistemas catalíticos específicos útiles en la práctica de la invención en las solicitudes de patente internacional WO 96/11961 y WO 96/11960. Se discuten otros ejemplos no limitantes de catalizadores y sistemas catalíticos de metaloceno en las patentes de EE.UU. Nos. 4.808.561, 5.017.714, 5.055.438, 5.064.802, 5.124.418, 5.153.157 y 5.324.800.

Los VLDPEs de la invención se pueden preparar usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Como se emplea en la presente memoria, el término “polimerización en fase gaseosa” se refiere a la polimerización de polímeros a partir de monómeros en un lecho fluidizado gaseoso. De manera general, los VLDPEs de la presente invención se pueden preparar polimerizando alfa-olefinas en presencia de un catalizador de metaloceno bajo condiciones reactivas en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho fluidizado y un medio fluidizante. En una realización específica, el polímero de VLDPE se puede preparar por polimerización en un único reactor (en lugar de reactores múltiples). Como se discute con mayor detalle más adelante, se pueden usar diversos procedimientos de polimerización en fase gaseosa. Por ejemplo, la polimerización se puede realizar en modo no condensado o “seco”, modo condensado, o “modo supercondensado”. En una realización específica, el líquido en el medio fluidizante puede ser mantenido a un nivel mayor que 2 por ciento en peso en base al peso total del medio fluidizante.

El material que sale del reactor incluye un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), que tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente una densidad de 0,910 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, y una corriente que contiene gases de monómero sin reaccionar. Después de la polimerización, el polímero se recupera. En ciertas realizaciones, la corriente puede ser comprimida y enfriada, y mezclada con los componentes de la alimentación, con lo cual una fase gaseosa y una fase líquida son devueltas después al reactor.

En un aspecto preferido, los VLDPEs de la invención son copolímeros, preparados a partir de monómeros de etileno junto con al menos un comonómero, p.ej., hexeno u octeno. Los polímeros que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también están incluidos dentro del término “copolímero” como se emplea en la presente memoria. Por ejemplo, se pueden preparar terpolímeros de VLDPE usando monómero de etileno junto con dos cualesquiera entre buteno, hexeno y octeno. Para una realización del polímero VLDPE que comprende un copolímero de etileno/buteno, la relación molar de buteno a etileno debe ser de aproximadamente 0,015 a 0,035, preferiblemente de 0,020 a 0,030. Para una realización del polímero VLDPE que comprende un copolímero de etileno/hexeno, la relación molar de hexeno a etileno debe ser de aproximadamente 0,015 a 0,035, preferiblemente de 0,020 a 0,030. Para una realización del polímero VLDPE que comprende un copolímero de etileno/octeno, la relación molar de octeno a etileno debe ser de aproximadamente 0,015 a 0,035, preferiblemente de 0,020 a 0,030.

Los comonómeros que son útiles en general para preparar copolímeros VLDPE incluyen  $\alpha$ -olefinas, tales como  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. El comonómero de  $\alpha$ -olefina puede ser lineal o ramificado, y se pueden usar dos o más comonómeros, si se desea. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> lineales, y  $\alpha$ -olefinas que tienen una o más ramas de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o un grupo arilo. Los ejemplos específicos incluyen propileno; 3-metil-1-buteno; 3,3-dimetil-1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno. Se debe apreciar que la lista de comonómeros anterior es meramente ejemplar, y no pretende ser limitante. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno, más preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Aunque no se prefieren generalmente, otros comonómeros útiles incluyen vinilo polar, dienos conjugados y no conjugados, acetileno y monómeros de aldehído, que se pueden incluir en cantidades menores en composiciones de terpolímeros. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros son preferiblemente diolefinas hidrocarbonadas de cadena lineal o alquenos sustituidos con cicloalqueno, que tienen 6 a 15 átomos de carbono. Los dienos no conjugados adecuados incluyen, por ejemplo: (a) dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,4-ciclohexadieno; 1-5-ciclooctadieno y 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos de anillos condensados y con puente alicíclicos de anillos múltiples, tales como tetrahidroindeno; norbornadieno; metil-tetrahidroindeno; dicitopentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquénil-, alquiliden-, cicloalquénil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalqueno, tales como vinilciclohexeno, alilciclohexeno, vinilcicloocteno, 4-vinilciclohexeno, alilciclododeceno, y vinilciclododeceno. De los dienos no conjugados usados típicamente, los dienos preferidos son dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, y tetraciclo-( $\Delta$ -11,12)-5-,8-dodeceno. Son diolefinas particularmente preferidas el 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, dicitopentadieno (DCPD), norbornadieno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB). Nótese que en toda esta descripción los términos “dieno no conjugado” y “dieno” se usan de manera intercambiable.

Se debe apreciar que la cantidad de comonómero usada dependerá de la densidad deseada del polímero VLDPE y los comonómeros específicos seleccionados. En general, el comonómero puede estar presente en una cantidad de 25% en peso o menos, preferiblemente 20% en peso o menos y más preferiblemente 15% en peso o menos. En una realización, el comonómero puede estar presente en una cantidad de 5% en peso o más. Para un comonómero dado, la densidad del polímero VLDPE producido a partir del mismo disminuye según aumenta el contenido de comonómero. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente el contenido de comonómero apropiado para producir un polímero VLDPE que tenga una densidad deseada.

De manera general, al llevar a cabo los procedimientos de polimerización en fase gaseosa descritos en la presente memoria, la temperatura del reactor puede estar en el intervalo de 50°C a 110°C, a veces más alta. No obstante, la

temperatura del reactor no debe exceder del punto de fusión del VLDPE que se está formando. Una temperatura de reactor típica es 80°C. La presión del reactor debe ser 689 kPa a 6.895 kPa, preferiblemente 1034 a 4137 kPa, más preferiblemente 1379 a 3448 kPa, y lo más preferiblemente 1723 a 2758 kPa.

- 5 Preferiblemente, el procedimiento se realiza en un ciclo continuo. Se describirá ahora una realización específica, no limitante, del procedimiento de polimerización en fase gaseosa que se realiza en un ciclo continuo, entendiéndose que también se pueden usar otras formas de polimerización en fase gaseosa.

Una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace pasar de manera continua a través de un lecho  
10 fluidizado bajo condiciones reactivas en presencia de un catalizador de metaloceno. Esta corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla de vuelta al reactor. Simultáneamente, se puede extraer del reactor el polímero producto, y se añaden nuevos monómero o monómeros para reemplazar al (a los) monómero(s) reaccionado(s). En una parte del ciclo, en un reactor, una corriente gaseosa circulante es calentada por el calor de la polimerización. Este calor es retirado en otra parte del ciclo por un sistema de enfriamiento externo al reactor. El calor generado por la reacción  
15 puede ser retirado con el fin de mantener la temperatura de la corriente gaseosa dentro del reactor a una temperatura por debajo de las temperaturas de degradación del polímero y catalizador. Además, a menudo es deseable impedir la aglomeración o formación de pedazos de polímero que no pueden ser retirados como producto. Esto se puede conseguir de diversas formas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, mediante el control de la temperatura de la corriente gaseosa en el lecho de reacción a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión o adhesión de las partículas de polímero producidas durante la reacción de polimerización.  
20

El calor se debe retirar, dado que la cantidad de polímero producido en el procedimiento de polimerización de lecho fluidizado está relacionada, de manera general, con la cantidad de calor que se puede retirar de una zona de reacción en un lecho fluidizado dentro del reactor. Durante el procedimiento de polimerización en fase gaseosa, el calor se puede  
25 retirar de la corriente de reciclado gaseosa enfriando la corriente fuera del reactor. La velocidad de la corriente de reciclado gaseosa en un procedimiento de lecho fluidizado debe ser suficiente para mantener el lecho fluidizado en un estado fluidizado. En ciertos reactores de lecho fluidizado convencionales, la cantidad de fluido circulado para retirar el calor de la polimerización es a menudo mayor que la cantidad de fluido requerida para el soporte del lecho fluidizado y para la mezcla adecuada de los sólidos en el lecho fluidizado. Sin embargo, para impedir una incorporación excesiva de sólidos en una corriente gaseosa extraída del lecho fluidizado, la velocidad de la corriente gaseosa debe ser regulada.  
30

La corriente de reciclado puede ser enfriada hasta una temperatura por debajo del punto de rocío, dando como resultado la condensación de una parte de la corriente de reciclado, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399 y 4.588.790. Como se expone en esas patentes, la corriente resultante, que contiene líquido incorporado,  
35 debe ser devuelta al reactor sin la aglomeración y/o atascamiento mencionado anteriormente, que se puede producir cuando se introduce un líquido durante el procedimiento de polimerización de lecho fluidizado. Para los fines de esta patente, esta introducción intencionada de un líquido en una corriente de reciclado o un reactor durante el procedimiento se denomina, de manera general, una operación en “modo condensado” del procedimiento de polimerización en fase gaseosa. Como enseñan las patentes mencionadas anteriormente, cuando la temperatura de una corriente de reciclado es disminuida hasta un punto por debajo de su punto de rocío en operación de modo condensado, es posible un aumento en la producción del polímero, comparado con la producción en un modo “no condensado” o “seco”, debido al aumento en la capacidad de enfriamiento. También, se puede conseguir un aumento sustancial en el rendimiento de espacio-tiempo, la cantidad de producción de polímero en un volumen de reactor dado, operando en modo condensado, con poco o ningún cambio en las propiedades del producto. También, en ciertas operaciones de modo condensado,  
45 la fase líquida de la mezcla de la corriente de reciclado de dos fases, gas/líquido, permanece incorporada o suspendida en la fase gaseosa de la mezcla. El enfriamiento de la corriente de reciclado para producir esta mezcla de dos fases da como resultado un equilibrio líquido/vapor. La vaporización del líquido se produce cuando se añade calor o se reduce la presión. El aumento en los rendimientos de espacio-tiempo son el resultado de este aumento en la capacidad de enfriamiento de la corriente de reciclado, lo cual, a su vez, es debido tanto al mayor diferencial de temperatura entre la corriente de reciclado que entra y la temperatura del lecho fluidizado como a la vaporización de líquido condensado incorporado en la corriente de reciclado. En una realización específica no limitante del procedimiento descrito en la presente memoria, se utiliza un modo condensado de operación.  
50

Al hacer funcionar el procedimiento de polimerización en fase gaseosa para obtener los VLDPEs de esta invención, la cantidad de polímero y catalizador, la temperatura de operación del reactor, la relación de comonómero(s) a monómero y la relación de hidrógeno a monómero debe ser determinada de antemano, para que se pueda conseguir la densidad y el índice de fluidez deseados.  
55

Aunque se pueden usar diversos procedimientos de polimerización gaseosa para preparar las poliolefinas de la presente invención, incluyendo el modo no condensado o seco, se prefiere usar uno cualquiera de diversos procedimientos de modo condensado, incluyendo los procedimientos de modo condensado descritos en las patentes anteriores, así como procedimientos de polimerización gaseosa de modo condensado mejorados, tales como los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.462.999 y 5.405.922. También son aplicables otros tipos de procedimientos de modo condensado, incluyendo los llamados procedimientos de “modo supercondensado”, como se discute en las patentes de EE.UU. Nos. 5.352.749 y 5.436.304.  
60 65

Los fluidos condensables que se pueden usar en una de las operaciones de polimerización en fase gaseosa de modo condensado pueden incluir hidrocarburos saturados o insaturados. Los ejemplos de fluidos condensables inertes ade-

cuados son hidrocarburos líquidos fácilmente volátiles, que se pueden seleccionar entre hidrocarburos saturados que contienen de 2 a 8 átomos de carbono. Algunos hidrocarburos saturados adecuados son propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, neopentano, n-hexano, isohexano y otros hidrocarburos  $C_6$  saturados, n-heptano, n-octano y otros hidrocarburos  $C_7$  y  $C_8$  saturados, o mezclas de los mismos. Los hidrocarburos condensables inertes preferidos son hidrocarburos saturados  $C_4$  y  $C_6$ . Los fluidos condensables también pueden incluir comonómeros condensables polimerizables tales como olefinas, alfa-olefinas, diolefinas, diolefinas que contienen al menos una alfa-olefina o mezclas de los mismos, incluyendo algunos de los monómeros mencionados anteriormente, que pueden incorporarse parcial o enteramente en el producto polimérico.

La densidad del polietileno que tiene las propiedades mejoradas de esta invención oscila de 0,890 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente de 0,910 g/cm<sup>3</sup> a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, más preferiblemente de 0,911 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>. Preferiblemente, los polímeros tienen un índice de fluidez (IF) que oscila de 0,01 a 20,0, preferiblemente 0,5 a 15,0. El índice de fluidez se mide según ASTM-1238, condición E.

Los polímeros VLDPE de metalloceno producidos en fase gaseosa preferidos se pueden caracterizar adicionalmente por una distribución de la composición estrecha. Como saben bien los expertos en la técnica, la distribución de la composición de un copolímero se refiere a la uniformidad de la distribución del comonómero entre las moléculas del polímero. Se sabe que los catalizadores de metalloceno incorporan el comonómero muy uniformemente entre las moléculas del polímero que producen. Por tanto, los copolímeros producidos a partir de un sistema catalítico que tiene un único componente de metalloceno tienen una distribución de la composición muy estrecha, porque la mayoría de las moléculas del polímero tendrán aproximadamente el mismo contenido de comonómero, y dentro de cada molécula el comonómero estará distribuido al azar. En contraste, los catalizadores Ziegler-Natta convencionales dan, de manera general, copolímeros que tienen una distribución de la composición considerablemente más ancha, con una inclusión del comonómero que varía ampliamente entre las moléculas del polímero.

Una medida de la distribución de la composición es el "Índice de Amplitud de la Distribución de la Composición" ("CDBI"). La definición de Índice de Amplitud de la Distribución de la Composición (CDBI) y el método para determinar el CDBI, se pueden encontrar en la patente de EE.UU. Nº 5.206.075 y la publicación PCT WO 93/03093. A partir de la curva de fracción de pesos frente a distribución de la composición, el CDBI se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra que tiene un contenido de comonómero dentro de 50% de la mediana del contenido de comonómero en cada lado de la mediana. El CDBI de un copolímero se determina fácilmente utilizando técnicas bien conocidas para aislar fracciones individuales de una muestra del copolímero. Una técnica tal es el Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura (TREF) como se describe en Wild, *et al.*, *J. Poly. Sci., Phys. Ed.*, vol. 20, p. 441 (1982).

Para determinar el CDBI, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para el copolímero. Esto se puede llevar a cabo usando datos adquiridos a partir de la técnica TREF descrita anteriormente. Esta curva de distribución de la solubilidad es una representación gráfica de la fracción de peso del copolímero que es solubilizada en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de fracción de peso frente a distribución de la composición. Para el fin de simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución, se supone que todas las fracciones tienen un  $M_n \geq 15.000$ , donde  $M_n$  es el peso molecular medio numérico de la fracción. Cualquier fracción de bajo peso presente representa, de manera general, una parte insignificante de los polímeros VLDPE. El resto de esta descripción y las reivindicaciones anexas mantienen esta convención de suponer que todas las fracciones tienen un  $M_n \geq 15.000$  en la medida del CDBI.

Los polímeros VLDPE también se pueden caracterizar por la distribución de pesos moleculares (MWD). La distribución de pesos moleculares (MWD) es una medida del intervalo de pesos moleculares dentro de una muestra de polímero dada. Es bien sabido que la amplitud de la MWD se puede caracterizar por las relaciones de diversos pesos moleculares medios, tal como la relación del peso molecular medio ponderal al peso molecular medio numérico,  $M_w/M_n$ , o la relación del peso molecular medio  $Z$  al peso molecular medio ponderal,  $M_z/M_w$ .

$M_z$ ,  $M_w$  y  $M_n$  se pueden medir usando cromatografía de permeación sobre gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión de tamaños (SEC). Esta técnica utiliza un instrumento que contiene columnas rellenas con bolitas porosas, un disolvente de elución y un detector, con el fin de separar moléculas del polímero de diferentes tamaños. En una medición típica, el instrumento GPC usado es un cromatógrafo Waters equipado con columnas de gel ultrastryro que operan a 145°C. El disolvente de elución usado es triclorobenceno. Las columnas son calibradas usando dieciséis patrones de poliestireno de pesos moleculares conocidos de manera precisa. Una correlación del volumen de retención del poliestireno obtenido a partir de los patrones al volumen de retención del polímero ensayado da el peso molecular del polímero.

Los pesos moleculares medios  $M$  se pueden computar a partir de la expresión:

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

donde  $N_i$  es el número de moléculas que tienen un peso molecular  $M_i$ . Cuando  $n = 0$ ,  $M$  es el peso molecular medio numérico,  $M_n$ . Cuando  $n = 1$ ,  $M$  es el peso molecular medio ponderal,  $M_w$ . Cuando  $n = 2$ ,  $M$  es el peso molecular medio  $Z$ ,  $M_z$ . La función MWD deseada (p.ej.,  $M_w/M_n$  ó  $M_z/M_w$ ) es la relación de los valores de  $M$  correspondientes. La medida de  $M$  y MWD es bien conocida en la técnica, y se discute con más detalle en, por ejemplo, Slade, P. E. Ed., *Polymer Molecular Weights Part II*, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodríguez, F., *Principles of Polymer Systems 3rd ed.*, Hemisphere Pub. Corp., NY, (1989) 155-160; patente de EE.UU. N° 4.540.753; Verstrate *et al.*, *Macromolecules*, vol. 21, (1988) 3360; y las referencias citadas en los mismos.

Los polímeros VLDPE citados en las reivindicaciones más adelante son preferiblemente polímeros lineales, es decir, sin ramificación de cadena larga. Como se emplea en la presente descripción, el término "lineal" se aplica a un polímero que tiene una cadena principal lineal y no tiene ramificación de cadena larga; es decir, un polímero "lineal" es uno que no tiene las ramas de cadena larga características de un polímero SLEP como se define en las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 y 5.278.272. Por tanto, un polímero "sustancialmente lineal" como se describe en esas patentes no es un polímero "lineal" debido a la presencia de ramificación de cadena larga.

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

- a) un índice de amplitud de distribución de la composición, CDBI, de 50 a 85%, alternativamente 60 a 80%, ó 55 a 75%, ó 55% o más a 70% o menos;
- b) una distribución de pesos moleculares, MWD, de 2 a 3, alternativamente 2,2 a 2,8;
- c) una distribución de pesos moleculares  $M_z/M_w$  menor que 2; y
- d) la presencia de dos picos en una medida TREF.

Son VLDPEs particularmente preferidos que tienen todas o alguna de estas características los VLDPEs producidos por metaloceno en fase gaseosa descritos anteriormente.

Dos picos en la medida TREF, como se emplea en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, significa la presencia de dos picos de respuesta ELS (dispersión de luz evaporativa) normalizados distintos en un gráfico de la respuesta ELS normalizada (eje vertical o y) frente a la temperatura de elución (eje horizontal o x, con temperatura creciente de izquierda a derecha) usando el método TREF descrito en la sección EJEMPLOS más adelante. Un "pico", en este contexto, significa el lugar donde la pendiente general del gráfico cambia de positiva a negativa con la temperatura creciente. Entre los dos picos hay un mínimo local en el que la pendiente general del gráfico cambia de negativa a positiva con la temperatura creciente. La "tendencia general" del gráfico pretende excluir los múltiples mínimos y máximos locales que pueden producirse en intervalos de 2°C o menos. Preferiblemente, los dos picos distintos están separados al menos en 3°C, más preferiblemente separados en al menos 4°C, aún más preferiblemente separados en al menos 5°C. Adicionalmente, ambos picos distintos se producen a una temperatura en el gráfico por encima de 20°C y por debajo de 120°C, donde la temperatura de elución es ejecutada a 0°C o inferior. Esta limitación evita la confusión con el pico aparente en el gráfico a baja temperatura causado por el material que permanece soluble a la temperatura de elución más baja. Dos picos en un gráfico tal indica una distribución de la composición (DC) bimodal. La DC bimodal también se puede determinar por otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. Un método alternativo tal para la medida TREF que se puede usar si el método anterior no muestra dos picos se describe en B. Monrabal, "Crystallization Analysis Fractionation: A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 52, 491-499 (1994).

Un equilibrio de propiedades preferido, particularmente en aplicaciones de película, acorde con la invención se consigue cuando la ramificación de cadena larga del VLDPE es reducida. Por lo tanto, con respecto a las estructuras de los catalizadores descritas anteriormente, las estructuras bis-Cp son preferidas sobre las estructuras mono-Cp, las estructuras sin puentes son preferidas sobre las estructuras con puentes, y las estructuras bis-Cp sin puentes son las más preferidas. Los sistemas catalíticos preferidos que minimizarán o eliminarán la ramificación de cadena larga para producir polímeros sustancialmente exentos de o exentos de ramificación de cadena larga están basados en circonocenos bis-Cp sin puentes, tal como, pero no limitado a, dicloruro de bis(1-metil-3-n-butil-ciclopentadieno)circonio.

Se pueden usar metalocenos simétricos para producir un polímero VLDPE de la presente invención. Los metalocenos simétricos incluyen, pero no se limitan a,

- dicloruro de bis(metilciclopentadienil)circonio,
- dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,
- dicloruro de bis(1,2-dimetilciclopentadienil)circonio,
- dicloruro de bis(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,
- dicloruro de bis(1,2,3-trimetilciclopentadienil)circonio,

## ES 2 339 331 T3

dicloruro de bis(tetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil)circonio,  
5 dicloruro de bis(etilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(propilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(butilciclopentadienil)circonio,  
10 dicloruro de bis(isobutilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(pentilciclopentadienil)circonio,  
15 dicloruro de bis(isopentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(ciclopentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(fenilciclopentadienil)circonio,  
20 dicloruro de bis(bencilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(trimetilsililmetilciclopentadienil)circonio,  
25 dicloruro de bis(ciclopropilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(ciclopentilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(ciclohexilmetilciclopentadienil)circonio,  
30 dicloruro de bis(propenilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(butenilciclopentadienil)circonio,  
35 dicloruro de bis(1,3-etilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(1,3-propilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(1,3-butilmetilciclopentadienil)circonio,  
40 dicloruro de bis(1,3-isopropilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de bis(1,3-isobutilmetilciclopentadienil)circonio,  
45 dicloruro de bis(1,3-metilciclopentilciclopentadienil)circonio, y  
dicloruro de bis(1,2,4-dimetilpropilciclopentadienil)circonio.

50 Se pueden usar metallocenos no simétricos para producir un polímero VLDPE de la presente invención. Los metallocenos no simétricos incluyen, pero no se limitan a,

dicloruro de ciclopentadienil(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,  
55 dicloruro de ciclopentadienil(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(tetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(pentametilciclopentadienil)circonio,  
60 dicloruro de ciclopentadienil(propilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(butilciclopentadienil)circonio,  
65 dicloruro de ciclopentadienil(pentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(isobutilciclopentadienil)circonio,

## ES 2 339 331 T3

dicloruro de ciclopentadienil(ciclopentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(isopentilciclopentadienil)circonio,  
5 dicloruro de ciclopentadienil(bencilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(fenilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(1,3-propilmetilciclopentadienil)circonio,  
10 dicloruro de ciclopentadienil(1,3-butilmetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(1,3-isobutilmetilciclopentadienil)circonio,  
15 dicloruro de ciclopentadienil(1,2,4-dimetilpropilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(metilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,  
20 dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)circonio,  
25 dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(ciclopentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(metilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio,  
30 dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(1,2,4-trimetilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(propilciclopentadienil)circonio,  
35 dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(ciclopentilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(etiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(propiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
40 dicloruro de (metilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (1,3-dimetilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
45 dicloruro de (1,2,4-trimetilciclopentadienil)propiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de (propilciclopentadienil)(propiltetrametilciclopentadienil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(indenil)circonio,  
50 dicloruro de (metilciclopentadienil)(indenil)circonio,  
dicloruro de (1,3-dimetilciclopentadienil)(indenil)circonio,  
55 dicloruro de (1,2,4-trimetilciclopentadienil)(indenil)circonio,  
dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(indenil)circonio,  
dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(indenil)circonio,  
60 dicloruro de ciclopentadienil(1-metilindenil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(1,3-dimetilindenil)circonio,  
65 dicloruro de ciclopentadienil(1,2,3-trimetilindenil)circonio,  
dicloruro de ciclopentadienil(4,7-dimetilindenil)circonio,

## ES 2 339 331 T3

dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio,

dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(4,7-dimetilindenil)circonio,

5 dicloruro de ciclopentadienil(5,6-dimetilindenil)circonio,

dicloruro de (pentametilciclopentadienil)(5,6-dimetilindenil)circonio, y

dicloruro de (tetrametilciclopentadienil)(5,6-dimetilindenil)circonio.

10

El método preferido para producir el catalizador de la invención se describe más adelante, y se puede encontrar en las solicitudes de patente de EE.UU con números de serie 265.533, presentada el 24 de junio de 1994, ahora abandonada, y 265.532, presentada el 24 de junio de 1994. En una realización preferida, el componente catalítico de metaloceno se suspende típicamente en un líquido para formar una disolución de metaloceno, y se forma una disolución aparte que contiene un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una disolución o similar con al menos un componente catalítico de metaloceno y/o al menos un activador. En la realización preferida, el líquido es un hidrocarburo alifático cíclico o aromático, lo más preferiblemente tolueno. Las disoluciones de metaloceno y activador se mezclan preferiblemente entre sí y se añaden a un soporte poroso, de tal modo que el volumen total de la disolución de metaloceno y la disolución de activador o la disolución de metaloceno y activador es menos que cuatro veces el volumen de poro del soporte poroso, más preferiblemente menos que tres veces, aún más preferiblemente menos que dos veces, y más preferiblemente en el intervalo de 1-1,5 veces a 2,5-4 veces, y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 3 veces. También, en la realización preferida, se añade un agente antiestático a la preparación del catalizador.

25 En una realización, el catalizador de metaloceno se prepara a partir de sílice deshidratada a 600°C. El catalizador es un catalizador a escala comercial preparado en un recipiente de mezcla con un agitador. Se añade una carga inicial de 462 kg al mezclador. Esto fue seguido de la mezcla de 421 kg de metilalumoxano al 30 por ciento en peso en tolueno. Esto es seguido de 46 kg de dicloruro de bis(1,3-metil-n-butilciclopentadienil)circonio al 20 por ciento en peso en tolueno (9,3 kg de metaloceno contenido). Se añaden 66 kg adicionales de tolueno al mezclador para aclarar el cilindro de alimentación del metaloceno y se deja mezclar durante 30 minutos en condiciones ambientales. Esto es seguido de 25 kg de AS-990 en tolueno, una disolución modificadora de superficies, que contiene 2,4 kg de AS-990 contenido. 46 kg adicionales de tolueno aclararon el recipiente del modificador de superficies y se añadieron al mezclador. La suspensión resultante se seca a vacío a 70,6 kPa a 79°C hasta un polvo de libre fluidez. El peso final del catalizador fue 497 kg. El catalizador puede tener una carga final de circonio de 0,40% y una carga de aluminio de 12,0%.

En una realización preferida, se prefiere un sistema catalítico sustancialmente homogéneo. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, un “catalizador sustancialmente homogéneo” es uno en el que la relación molar del metal de transición del componente catalítico, preferiblemente con un activador, está uniformemente distribuida por la totalidad de un soporte poroso.

El procedimiento para medir el volumen de poro total de un soporte poroso es bien conocido en la técnica. Se discuten los detalles de uno de estos procedimientos en Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (véanse específicamente las páginas 67-96). Este procedimiento preferido implica el uso de un aparato BET clásico para la absorción de nitrógeno. Otro método bien conocido en la técnica se describe en Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (Marzo, 1956).

La relación molar del metal del componente activador al metal de transición del componente de metaloceno está en el intervalo de relaciones entre 0,3:1 a 1000:1, preferiblemente 20:1 a 800:1, y lo más preferiblemente 50:1 a 500:1. Donde el activador es un activador ionizante como se describió anteriormente, la relación molar del metal del componente activador al metal de transición del componente metaloceno está preferiblemente en el intervalo de relaciones entre 0,3:1 a 3:1.

55 Típicamente, en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa se emplea un ciclo continuo, donde en una parte del ciclo de un reactor, una corriente gaseosa circulante, conocida de otro modo como corriente de reciclado o medio fluidizante, es calentada en el reactor por el calor de la polimerización. Este calor es retirado en otra parte del ciclo por un sistema de enfriamiento externo al reactor. (Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471 y 5.462.999).

60

De manera general, en un procedimiento de lecho fluidizado para producir un polímero a partir de monómeros, se hace circular de manera continua una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. La corriente gaseosa es extraída del lecho fluidizado y reciclada de vuelta al reactor. Simultáneamente, se extrae el polímero producto del reactor y se añade monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado.

65

En una realización del procedimiento de la invención, el procedimiento está esencialmente exento de un depurador. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, el término “esencialmente exento”

significa que durante el procedimiento de la invención están presentes no más que 10 ppm de un depurador en base al peso total de la corriente de reciclado en cualquier punto de tiempo dado durante el procedimiento de la invención.

En otra realización del procedimiento de la invención, el procedimiento está sustancialmente exento de un depurador. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, el término “sustancialmente exento” se define como que durante el procedimiento de la invención están presentes no más que 50 ppm de un depurador en base al peso total de un lecho fluidizado en cualquier punto de tiempo dado durante el procedimiento de la invención.

En una realización, durante la puesta en marcha del reactor, para retirar impurezas y asegurar que se inicia la polimerización, está presente un depurador en una cantidad menor que 300 ppm, preferiblemente menor que 250 ppm, más preferiblemente menor que 200 ppm, aún más preferiblemente menor que 150 ppm, todavía más preferiblemente menor que 100 ppm, y lo más preferiblemente menor que 50 ppm, en base al peso de lecho total de un lecho fluidizado durante las primeras 12 horas desde el momento en que se pone el catalizador en el reactor, preferiblemente hasta 6 horas, más preferiblemente menos que 3 horas, aún más preferiblemente menos que 2 horas, y lo más preferiblemente menos que 1 hora, y después la introducción del depurador se detiene.

En otra realización del procedimiento de la invención, el depurador está presente en una cantidad suficiente hasta que el catalizador de la invención ha conseguido una productividad catalítica en una base de relación de pesos mayor que 1000 gramos de polímero por gramo del catalizador, preferiblemente mayor que aproximadamente 1500, más preferiblemente mayor que 2000, aún más preferiblemente mayor que 2500, y lo más preferiblemente mayor que 3000.

En otra realización del procedimiento de la invención, durante la puesta en marcha el depurador está presente en una cantidad suficiente hasta que el catalizador de la invención ha conseguido una productividad catalítica del 40 por ciento de la del estado estacionario, preferiblemente menor que 30 por ciento, aún más preferiblemente menor que 20 por ciento y lo más preferiblemente menor que 10 por ciento. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, “estado estacionario” es la tasa de producción, peso de polímero que se produce por hora.

La productividad del catalizador o sistema catalítico está influenciada por la presión parcial del monómero principal (es decir, etileno o propileno). El tanto por ciento en moles preferido del monómero, etileno o propileno, es de aproximadamente 25 a 90 por ciento en moles, y la presión parcial del monómero está en el intervalo de aproximadamente 517 kPa (75 psia) a aproximadamente 2069 kPa (300 psia), que son condiciones típicas en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa.

Cuando se utiliza un depurador en el procedimiento de la invención, el depurador se puede introducir típicamente en el reactor directa o indirectamente en la corriente de reciclado o en cualquier medio externo capaz de introducir el depurador en el reactor. Preferiblemente, el depurador entra en el reactor directamente, y lo más preferiblemente, directamente en el lecho del reactor o por debajo de la placa distribuidora de un procedimiento en fase gaseosa típico, preferiblemente después de que el lecho esté en un estado fluidizado. En una realización, el depurador puede ser introducido de una vez, intermitentemente o continuamente al sistema reactor.

El depurador usado en el procedimiento de la invención se introduce en el reactor a una velocidad equivalente a 10 ppm a 100 ppm, en base al estado estacionario, tasa de producción, y después la introducción del depurador es detenida.

En aún otra realización, particularmente durante la puesta en marcha, el depurador, cuando se usa, se introduce a una velocidad suficiente para proporcionar un aumento en la productividad del catalizador, en una base de relación de pesos, de una tasa de 200 gramos de polímero por gramo de catalizador por minuto, preferiblemente a una tasa de 300, aún más preferiblemente a una tasa de 400 y lo más preferiblemente a una tasa de 500.

En otra realización, la relación molar del metal del depurador al metal de transición del componente catalítico de metaloceno es igual a aproximadamente 0,2 multiplicado por las ppm de un depurador, en base a la tasa de producción multiplicada por la productividad del catalizador en kilogramos de polímero por gramo de catalizador. El intervalo de la relación molar es de aproximadamente 300 a 10. En una realización preferida, donde se usa un alquilaluminio como depurador, la relación molar está representada como aluminio (Al) a metal de transición, por ejemplo, circonio, donde los moles de Al son en base a la cantidad total de depurador usado.

También se prefiere que no se añada hidrógeno al sistema simultáneamente con el depurador. También está dentro del alcance de esta invención que el depurador se pueda introducir en un soporte separado del que se usa cuando se emplea un sistema catalítico de metaloceno soportado en el procedimiento de la invención.

Los finos, para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, son partículas de polímero menores que 125 unidades mesh de tamaño. Los finos de este tamaño pueden ser medidos usando un tamiz estándar de 120 unidades mesh. En una realización preferida, estando la cantidad de depurador presente en el reactor en cualquier punto de tiempo dado durante el procedimiento de la invención, el nivel de finos menor que 125 unidades mesh es menor que 10%, preferiblemente menor que 1%, más preferiblemente de menos que 0,85% a menos que 0,05%.

Está dentro del alcance de la invención que se pueda usar un sistema externo al reactor para retirar de la corriente de reciclado los depuradores introducidos en el procedimiento de la invención. Esto impediría entonces el reciclado del depurador de vuelta al reactor, e impediría la acumulación del depurador en el sistema reactor. Se prefiere que tal sistema se ponga antes del intercambiador de calor o del compresor en la tubería de la corriente de reciclado.  
 5 Se contempla que tal sistema condensaría el depurador fuera del medio fluidizante en la tubería de la corriente de reciclado. Se preferiría que el medio fluidizante se tratara para retirar el depurador, véase por ejemplo la patente de EE.UU. N° 4.460.755.

También está contemplado por el procedimiento de la invención que el depurador pueda ser introducido de manera intermitente durante el procedimiento, en donde más del 90%, preferiblemente más del 95% de todo el depurador introducido es retirado de la corriente de reciclado.

También está contemplado por esta invención que el catalizador o sistema catalítico o componentes del mismo de la invención se pueda usar tras la puesta en marcha como depurador, sin embargo, esto sería un procedimiento caro.

En la realización más preferida de la invención, el procedimiento es un procedimiento de polimerización en fase gaseosa que funciona en un modo condensado. Para los fines de esta memoria descriptiva de patente y sus reivindicaciones anexas, el procedimiento de introducir intencionadamente una corriente de reciclado que tiene una fase líquida y una fase gaseosa en un reactor de tal modo que el tanto por ciento en peso de líquido basado en el peso total de la corriente de reciclado es mayor que aproximadamente 2,0 por ciento en peso se define que está funcionando como procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un "modo condensado".

En una realización del procedimiento de la invención, el tanto por ciento en peso de líquido en la corriente de reciclado en base al peso total de la corriente de reciclado está en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 10 por ciento en peso y más preferiblemente mayor que 15 por ciento en peso y aún más preferiblemente mayor que 20 por ciento en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo entre aproximadamente 20 y aproximadamente 40 por ciento. Sin embargo, se puede usar cualquier nivel de condensado, dependiendo de la tasa de producción deseada.

En otra realización del procedimiento de la invención, la cantidad de depurador utilizada, si se usa alguno, debe estar en una relación molar menor que 100, preferiblemente menor que 50, más preferiblemente menor que aproximadamente 25, en base a la relación molar del metal del depurador de metal de transición al metal de transición del metaloceno, donde el depurador es un compuesto organometálico que contiene aluminio y el metal de transición del metaloceno es un metal del Grupo 4, entonces la relación molar anterior está basada en los moles de aluminio a los moles del metal del Grupo 4 del catalizador.

El ensuciamiento es un término empleado para describir la acumulación de depósitos de polímeros en superficies de un reactor. El ensuciamiento es perjudicial para todas las partes de un procedimiento de polimerización, incluyendo el reactor y sus sistemas asociados, y el hardware. El ensuciamiento es especialmente perjudicial en áreas que restringen el flujo de gas o el flujo de líquido. Las dos áreas principales de mayor interés son el ensuciamiento del intercambiador de calor y de la placa distribuidora. El intercambiador de calor consiste en una serie de tubos de pequeño diámetro dispuestos en un haz de tubos. La placa distribuidora es una placa sólida que contiene numerosos orificios de pequeño diámetro, a través de los cuales el gas contenido en una corriente de reciclado es hecho pasar antes de entrar en la zona de reacción o es distribuido en un lecho de polímero sólido de un reactor de lecho fluidizado, tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 4.933.149.

El ensuciamiento se manifiesta en sí como un aumento en la caída de presión a través bien de la placa, el enfriador, o bien ambos. Una vez que la caída de presión llega a ser demasiado alta, el gas o líquido ya no puede ser circulado eficazmente por el compresor, y a menudo es necesario apagar el reactor. La limpieza del reactor puede llevar varios días, y requiere mucho tiempo y es costosa. El ensuciamiento también se puede producir en las tuberías de gas de reciclado y el compresor, pero usualmente acompaña a la placa y al enfriador.

Para cuantificar la tasa de ensuciamiento, es útil definir un factor de ensuciamiento, F. F es la fracción del área de un agujero que está ensuciado. Si  $F=0$  (0%) entonces no hay ensuciamiento. De manera inversa, si  $F=1$  (100%) el agujero está totalmente taponado. Es posible relacionar el ensuciamiento con la caída de presión,  $\Delta P$ , en un tiempo dado, en términos de la caída de presión de un sistema limpio,  $\Delta P_0$ . Según aumenta el ensuciamiento,  $\Delta P$  aumenta y es mayor que la caída de presión inicial,  $\Delta P_0$ . F es dado por las siguientes expresiones: [Véase ecuación en el original] (I) Ensuciamiento del Enfriador [Véase Patente Original para el Diagrama de Estructura Química] (II) En general, cuando F es mayor que aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4 (30-40%), una parada del reactor es inevitable. Preferiblemente, F es menos que 40%, preferiblemente menos que 30%, aún más preferiblemente menos que 20%, todavía más preferiblemente menos que 15% y lo más preferiblemente menos que 10% a 0%. La tasa de ensuciamiento, el cambio en F como función del tiempo, se usa para cuantificar el ensuciamiento. Si no se produce ensuciamiento, la tasa de ensuciamiento es cero. Una tasa mínima aceptable de ensuciamiento para una operación comercial es aproximadamente 12 por ciento/mes o 0,4 por ciento/día, preferiblemente menos que 0,3 por ciento/día, aún más preferiblemente menos que 0,2 por ciento/día y lo más preferiblemente menos que 0,1 por ciento/día.

El tamaño de partícula se determina como sigue; el tamaño de partícula se mide determinando el peso del material recogido en una serie de tamices estándar de EE.UU. y determinando el tamaño de partícula medio ponderal.

Los finos se definen como el porcentaje de la distribución total que pasa a través de un tamiz estándar de 120 mesh.

En una realización, el procedimiento se hace funcionar usando un catalizador de metalloceno basado en dicloruro de bis(1,3-metil-n-butilciclopentadienil)circonio que se describe en este ejemplo. Muestra el efecto de ensuciamiento de hacer funcionar un reactor comercial usando TEAL. Este ejemplo incluye información, a partir de una puesta en marcha de un reactor comercial, sobre un catalizador de metalloceno.

Las posibles optimizaciones del procedimiento de polimerización en fase gaseosa y preparaciones catalíticas adicionales se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 5.763.543, 6.087.291 y 5.712.352, y las solicitudes PCT publicadas WO 00/02930 y WO 00/02931.

Aunque el componente polimérico VLPDE de las mezclas VLDPE/LDPE de la invención ha sido discutido como polímero único, también se contemplan mezclas de dos o más polímeros VLDPE tales, preferiblemente dos o más polímeros m-VLDPE, que tienen las propiedades descritas en la presente memoria.

En cualquiera de los procedimientos de polimerización en fase gaseosa descritos en la presente memoria, incluyendo aquellos de las patentes a las que se hace referencia en la presente memoria, los monómeros sin reaccionar en la corriente de producto pueden ser reciclados. Preferiblemente, para preparar los VLDPEs de la invención con la densidad deseada, la composición de la corriente de reciclado debe ser controlada cuidadosamente para que se mantenga la relación apropiada de comonómeros, como se discute anteriormente.

Otro aspecto de la invención se refiere a un producto polimérico que contiene uno cualquiera de los polietilenos de muy baja densidad (VLDPEs) preparados usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa llevado a cabo en presencia de metalloceno. Tales productos poliméricos contienen preferiblemente una cantidad suficiente del VLDPE para dotarles de propiedades mejoradas, tales como las propiedades de tenacidad descritas anteriormente en el Compendio, p.ej., los valores de Caída de Dardo y/o Punción mencionados anteriormente. Tales productos incluyen varios productos basados en películas, tales como películas preparadas a partir de los VLDPEs, películas coladas, películas sopladas en estado fundido, películas coextruídas, películas hechas de mezclas de VLDPE junto con otros polímeros, películas laminadas, revestimientos por extrusión, películas con altas tasas de transmisión de oxígeno, películas multicapas que contienen los VLDPEs, capas sellantes y capas adherentes que contienen los VLDPEs y productos que incluyen tales capas sellantes y capas adherentes. Las mezclas de la invención tienen el VLDPE junto con otros polímeros, tales como LDPE, MDPE, HDPE, polipropileno y copolímeros tales como copolímeros de etileno/propileno. Esta invención también incluye productos que tienen usos finales específicos, particularmente productos basados en películas para los cuales son deseables las propiedades de tenacidad, tales como películas estirables, sacos para transporte marítimo, embalajes flexibles y para alimentos (p.ej., embalajes para productos alimenticios recién cortados), bolsitas de película para el cuidado personal, productos de película para medicina (tales como bolsas IV (para productos de administración intravenosa)), láminas traseras de pañales y plásticos domésticos para envolver. Otro producto de esta invención incluye un VLDPE que ha sido hecho transpirable y utilizado bien solo (como una película de una única capa) o bien en combinación con una o más otras capas o películas o telas, incluyendo películas o telas tejidas o no tejidas. Los productos también incluyen composiciones de revestimiento por extrusión que contienen el VLDPE. Se describen más adelante varias aplicaciones de películas y revestimientos específicos.

#### 4.2 El componente LDPE

La mezcla de polímeros también incluye un polímero de polietileno de baja densidad (LDPE). Como se emplean en la presente memoria, los términos “polímero de polietileno de baja densidad” y “polímero LDPE” se refieren a un homopolímero o preferiblemente copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>. Los polímeros que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también están incluidos dentro del término “copolímero” empleado en la presente memoria. Los comonómeros que son útiles en general para preparar copolímeros LDPE incluyen  $\alpha$ -olefinas, tales como  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> y preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>. El comonómero de  $\alpha$ -olefina puede ser lineal o ramificado, y se pueden usar dos o más comonómeros, si se desea. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> lineales, y  $\alpha$ -olefinas que tienen una o más ramas de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o un grupo arilo. Los ejemplos específicos incluyen propileno; 3-metil-1-butenio; 3,3-dimetil-1-butenio; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; y estireno. Se debe apreciar que la lista de comonómeros anterior es meramente ejemplar, y no pretende ser limitante. Los comonómeros preferidos incluyen propileno, 1-butenio, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno.

Otros comonómeros útiles incluyen vinilo polar, dienos conjugados y no conjugados, acetileno y monómeros de aldehído, que se pueden incluir en cantidades menores en composiciones terpoliméricas. Los dienos no conjugados útiles como comonómeros son preferiblemente diolefinas hidrocarbonadas de cadena lineal o alquenos sustituidos con cicloalqueno, que tienen 6 a 15 átomos de carbono. Los dienos no conjugados adecuados incluyen, por ejemplo: (a) dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; (b) dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; (c) dienos alíclicos de anillo único, tales como 1,4-ciclohexadieno; 1-5-ciclooctadieno y 1,7-ciclododecadieno; (d) dienos de

anillos condensados y con puente alicíclicos de anillos múltiples, tales como tetrahidroindeno; norbornadieno; metil-tetrahidroindeno; dicitropentadieno (DCPD); biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno; alquénil-, alquiliden-, cicloalquénil- y cicloalquiliden-norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB); y (e) alquenos sustituidos con cicloalquénilo, tales como vinilciclohexeno, alilciclohexeno, vinilcicloocteno, 4-vinilciclohexeno, alilciclododeceno, y vinilciclododeceno. De los dienos no conjugados usados típicamente, los dienos preferidos son dicitropentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, y tetraciclo-( $\Delta$ -11,12)-5,8-dodeceno. Son diolefinas particularmente preferidas el 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, dicitropentadieno (DCPD), norbornadieno, y 5-vinil-2-norborneno (VNB).

La cantidad de comonomero usada dependerá de la densidad deseada del polímero LDPE y los comonomeros específicos seleccionados. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente el contenido de comonomero apropiado para producir un polímero LDPE que tenga una densidad deseada.

El polímero LDPE tiene una densidad de 0,916 g/cm<sup>3</sup> a 0,928 g/cm<sup>3</sup>, y preferiblemente de 0,916 g/cm<sup>3</sup> a 0,925 g/cm<sup>3</sup>. El polímero LDPE puede tener un índice de fluidez de 0,5 a 20 g/10 min (dg/min), medido de acuerdo con ASTM-1238, condición E. Los límites inferiores alternativos para el índice de fluidez incluyen 0,7 y 1,0 g/10 min, y los límites superiores alternativos para el índice de fluidez incluyen 5, 10 y 15 g/10 min, estando los intervalos de índices de fusión entre cualquier límite inferior y cualquier límite superior dentro del alcance de la invención.

El polímero LDPE se puede producir usando cualquier procedimiento de polimerización convencional y catalizador adecuado, tal como un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de metaloceno. Se prefieren los LDPEs catalizados por metaloceno (m-LDPE). Son m-LDPEs particularmente preferidos los LLPDEs catalizados por metaloceno, en fase gaseosa, descritos en la solicitud de patente internacional WO 94/26816, la descripción de la cual se incorpora en la presente memoria por referencia para los fines de la práctica de patentes de EE.UU. Los ejemplos de LDPEs adecuados incluyen los LDPEs de metaloceno disponibles en el mercado bajo el nombre registrado EXCEED<sup>TM</sup> de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas, los LDPEs de Ziegler-Natta disponibles como LDPEs de la serie ExxonMobil LL, de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas, y las resinas LDPE DOWLEX<sup>TM</sup> disponibles en Dow Chemical Co.

Aunque el componente polimérico LLPDE de las mezclas VLDPE/LDPE de la invención ha sido discutido como un polímero único, también se contemplan mezclas de dos o más tales polímeros LDPE, preferiblemente dos o más polímeros LDPE catalizados por metaloceno, que tengan las propiedades descritas en la presente memoria.

#### 4.3 Mezclas VLDPE-LDPE

En una realización, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros, incluyendo la mezcla un polímero VLDPE y un polímero LDPE. La mezcla puede incluir cualquiera de los polímeros VLDPE descritos en la presente memoria, preferiblemente un polímero VLDPE catalizado por metaloceno, y más preferiblemente un polímero VLDPE catalizado por metaloceno producido en fase gaseosa. La mezcla puede incluir cualquiera de los polímeros LDPE descritos en la presente memoria, preferiblemente un polímero LDPE catalizado por metaloceno, y más preferiblemente un polímero LDPE catalizado por metaloceno producido en fase gaseosa.

Las mezclas se pueden formar usando equipos y métodos convencionales, tal como mezclando en seco de los componentes individuales y mezclándolos posteriormente en estado fundido en un mezclador, o mezclando los componentes juntos directamente en un mezclador, tal como un mezclador Banbury, un mezclador Haake, un mezclador interno Brabender, o un extrusor de husillo único o doble que incluye un extrusor compositor y un extrusor de brazos laterales usado directamente corriente abajo de un procedimiento de polimerización. Adicionalmente, se pueden incluir aditivos en la mezcla, en uno o más componentes de la mezcla, y/o en un producto formado a partir de la mezcla, tal como una película, si se desea. Tales aditivos son bien conocidos en la técnica, y pueden incluir, por ejemplo, cargas; antioxidantes (p.ej., compuestos fenólicos impedidos tales como IRGANOX<sup>TM</sup> 1010 ó IRGANOX<sup>TM</sup> 1076, disponibles en Ciba-Geigy); fosfitos (p.ej., IRGAFOS<sup>TM</sup> 168, disponible en Ciba-Geigy); aditivos antiadherencia; agentes de pegajosidad, tales como polibutenos, resinas de terpeno, resinas hidrocarbonadas alifáticas y aromáticas, estearatos de metales alcalinos y glicerol y rosinas hidrogenadas; estabilizantes frente a UV; estabilizantes frente al calor; agentes antibloqueo; agentes de desprendimiento; agentes antiestáticos; pigmentos; colorantes; tintes; ceras; sílice; cargas; talco.

Las mezclas incluyen al menos 1 por ciento en peso y hasta 99 por ciento en peso del polímero VLDPE, y al menos 1 por ciento en peso y hasta 99 por ciento en peso del polímero LDPE, estando estos tantos por ciento en peso basados en el peso total de los polímeros VLDPE y LDPE de la mezcla. Los límites inferiores alternativos del polímero VLDPE pueden ser 5%, 10%, 20%, 30% ó 40% en peso. Los límites superiores alternativos del polímero VLDPE pueden ser 95%, 90%, 85%, 70% y 60% en peso. Los intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior están dentro del alcance de la invención. Las mezclas preferidas incluyen de 5 a 85%, de 10 a 50%, de 10 a 30% o de 65 a 95% en peso del polímero VLDPE. El resto del porcentaje en peso es el peso del componente polimérico LDPE.

En una realización preferida, la mezcla de polímeros incluye un polímero VLDPE catalizado por metaloceno que tiene una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>, y un polímero LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

En otra realización preferida, la mezcla de polímeros incluye un polímero VLDPE catalizado por metaloceno en fase gaseosa, siendo el polímero VLDPE un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{12}$  y teniendo una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 20 g/10 min; y un polímero LDPE producido por metaloceno, siendo el polímero LDPE un copolímero de etileno y al menos una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{12}$  y teniendo una densidad de 0,916 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 20 g/10 min, en donde la mezcla incluye 5-85% en peso del polímero VLDPE y 95-15% en peso del polímero LDPE, preferiblemente 10-50% en peso del polímero VLDPE y 90-50% en peso del polímero LDPE, basados en el peso total de los polímeros VLDPE y LDPE.

En cualquiera de estas realizaciones, el polímero VLDPE, el polímero LDPE, o ambos, pueden ser mezclas de tales polímeros. Es decir, el componente polimérico VLDPE de la mezcla puede ser en sí mismo una mezcla de dos o más polímeros VLDPE que tienen las características descritas en la presente memoria, y, alternativa o adicionalmente, el componente polimérico LDPE de la mezcla puede ser en sí mismo una mezcla de dos o más polímeros VLDPE que tienen las características descritas en la presente memoria.

#### 4.4 Películas, revestimientos y artículos

Las películas de los polímeros VLDPE de metaloceno de la presente invención se pueden formar por procedimientos convencionales, preferiblemente por un procedimiento de colado en rodillo frío. El polímero es extruido por un extrusor, procesado en estado fundido a través de una boquilla de ranura, y adelgazado por estiramiento en estado fundido mediante un cuchillo de aire opcional y un rodillo frío. Los revestimientos por extrusión son procesados, de manera general, a temperaturas más altas que las películas coladas, típicamente aproximadamente 315°C, con el fin de promover la adhesión del material extruido al sustrato. La película polimérica resultante se recoge en una devanadora. El grosor de la película puede ser controlado por un monitor de calibrado, y la película puede ser recortada en los bordes por una cortadora. Se pueden usar uno o más tratadores para tratar la superficie de la película, si se desea. Tales procedimientos y aparatos de colado en rodillo frío son bien conocidos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Edition, A.L. Brody y K.S. Marsh, Ed., John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1997). Se conocen en la técnica otros procedimientos de revestimiento por extrusión, y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 5.268.230, 5.178.960 y 5.387.630.

En una realización, la presente invención está dirigida a películas de VLDPE preparado por metaloceno o revestimientos de las películas sobre medios flexibles tales como papel, hoja de metal, materiales poliméricos tales como polipropileno, poliéster, y similares. Las resinas de la película tienen una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>, y una velocidad de flujo en fusión ("VFF") de 6-15 dg/min, preferiblemente de 9-12 dg/min. En general, la densidad de la resina de la película es de 0,890 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, de 0,905 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, de 0,910 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>, o de 0,911 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>. En una realización particular, la resina de la película tiene una densidad de 0,912 g/cm<sup>3</sup> y una VFF de 12 dg/min. Estas películas y revestimientos se pueden producir como se describió anteriormente.

Se debe hacer énfasis en que las mezclas VLDPE/LDPE de la presente invención pueden hacer uso de polímeros VLDPE producidos por los métodos descritos en la presente memoria, o polímeros VLDPE producidos por otros métodos conocidos en la técnica para el uso en la preparación de polímeros VLDPE de metaloceno.

En otra realización, la presente invención está dirigida a películas de VLDPE preparado por metaloceno o revestimientos de las películas sobre medios flexibles tales como papel, hoja de metal y similares, en donde la película o revestimiento está formada por una resina que incluye un VLDPE de metaloceno mezclado con un LDPE. El sustrato también puede ser cartón para envases de leche, envases para zumos y películas. La cantidad de LDPE en la mezcla puede ser de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 5 a 35%, de 10 a 30%, o de 15 a 15% en peso. En una realización particular, la mezcla de resinas incluye 20% en peso de un LDPE tal como LD200 ó LD270, que son resinas LDPE disponibles en el mercado. Las mezclas de resinas y/o el mVLDPE en las mezclas tienen una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>, y una velocidad de flujo en fusión ("VFF") de 6-15 dg/min, preferiblemente de 9-12 dg/min. Estas películas y revestimientos se pueden producir como se describió anteriormente. El LDPE y mVLDPE se pueden mezclar en procedimientos convencionales bien conocidos en la técnica.

Las películas y revestimientos de la presente invención también son adecuados para el uso en estructuras laminadas; es decir, con una película o revestimiento como el descrito en la presente memoria dispuesto entre dos sustratos. Estas películas y revestimientos también son adecuados para el uso como capas sellantes al calor o protectoras de la humedad en estructuras de capa única o multicapas.

Otro aspecto de la invención se refiere a la formación de películas monocapa a partir de las composiciones de mezcla de polímeros discutidas anteriormente. Estas películas se pueden formar mediante cualquier número de técnicas de extrusión o coextrusión bien conocidas discutidas más adelante. Las películas de la invención pueden ser no orientadas, orientadas uniaxialmente u orientadas biaxialmente. Las propiedades físicas de la película pueden variar dependiendo de las técnicas de formación de película usadas.

Otro aspecto de la invención se refiere a la formación de películas multicapas a partir de las composiciones de mezcla de polímeros discutidas anteriormente. Se pueden formar películas multicapas por métodos bien conocidos en la técnica. El grosor total de las películas multicapas puede variar en base a la aplicación deseada. Un grosor de película total de aproximadamente 5-100  $\mu$ m, más típicamente aproximadamente 10-50  $\mu$ m, es adecuado para la mayoría de las

aplicaciones. Los expertos en la técnica apreciarán que el grosor de las capas individuales para películas multicapas se puede ajustar en base al rendimiento de uso final deseado, la resina o copolímero empleado, la capacidad del equipo y otros factores. Los materiales que forman cada capa pueden ser coextruidos a través de un montaje de bloque de alimentación y boquilla de coextrusión para dar una película con dos o más capas adheridas entre sí pero que difieren en composición. La coextrusión puede ser adaptada para el uso tanto en procedimientos de película colada como de película soplada.

Cuando se usa en películas multicapas, la mezcla de polímeros VLDPE/LDPE se puede usar en cualquier capa de la película, o en más de una capa de la película, como se desee. Cuando más de una capa de la película está formada por una mezcla de polímeros VLDPE/LDPE de la presente invención, cada una de tales capas puede ser formulada individualmente; es decir, las capas formadas por la mezcla de polímeros VLDPE/LDPE pueden ser de composición química, densidad, índice de fluidez, grosor, iguales o diferentes, dependiendo de las propiedades deseadas de la película.

Para facilitar la discusión de diferentes estructuras de película de la invención, se usa en la presente memoria la siguiente notación. Cada capa de una película se denota como "A" ó "B", donde "A" indica una capa de película convencional como la definida más adelante, y "B" indica una capa de película formada por cualquiera de los polímeros VLDPE de la presente invención. Donde una película incluye más de una capa A o más de una capa B, se adjuntan uno o más símbolos prima (', ', ', ', etc.) al símbolo A ó B para indicar capas del mismo tipo (convencional o inventivo) que pueden ser iguales o pueden diferir en una o más propiedades, tales como composición química, densidad, índice de fluidez y grosor. Finalmente, los símbolos para capas adyacentes están separados por una barra (/). Usando esta notación, una película de tres capas que tiene una capa interior de una mezcla de polímeros VLDPE/LDPE de la invención dispuesta entre dos exteriores, las capas de película convencionales se denotarían A/B/A'. De manera similar, una película de cinco capas de capas convencionales/inventivas alternadas se denotaría A/B/A'/B'/A'. A menos que se indique de otro modo, el orden de izquierda a derecha o derecha a izquierda de las capas no importa, ni tampoco el orden de los símbolos prima; p.ej., una película A/B es equivalente a una película B/A, y una película A/A'/B/A' es equivalente a una película A/B/A'/A', para los fines de la presente invención. El grosor relativo de cada capa de película se denota de manera similar, siendo el grosor de cada capa relativo a un grosor de película total de 100 (adimensional) indicado numéricamente y separado por barras; p.ej., el grosor relativo de una película A/B/A' que tiene las capas A y A' de 10  $\mu\text{m}$  cada una y una capa B de 30  $\mu\text{m}$  se denota como 20/60/20.

Para las diversas películas descritas en la presente memoria, la capa "A" puede estar formada por cualquier material conocido en la técnica para el uso en películas multicapas o en productos revestidos de película. Así, por ejemplo, la capa A puede estar formada por un homopolímero o copolímero de polietileno, y el polietileno puede ser, por ejemplo, un VLDPE, un polietileno de baja densidad (LDPE), un LLDPE, un polietileno de densidad media (MDPE), o un polietileno de alta densidad (HDPE), así como otros polietilenos conocidos en la técnica. El polietileno puede estar producido por cualquier procedimiento adecuado, incluyendo procedimientos catalizados por metaloceno y procedimientos catalizados por catalizadores Ziegler-Natta. Además, la capa A puede ser una mezcla de dos o más polietilenos tales, y puede incluir aditivos conocidos en la técnica. Además, un experto en la técnica entenderá que las capas de una película multicapas deben tener la concordancia de viscosidades apropiada.

En estructuras multicapas, una o más capas A también pueden ser una capa de unión promotora de la adhesión, tal como los copolímeros de etileno-ácido acrílico PRIMACOR™ disponibles en The Dow Chemical Co., y/o copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Otros materiales para las capas A pueden ser, por ejemplo, hoja de metal, náilon, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), polipropileno orientado, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, polímeros modificados por injerto, otros polietilenos, tales como HDPE, LDPE, LMDPE, y MDPE, y papel.

La capa "B" está formada por una mezcla de polímeros VLDPE/LDPE de la invención, y puede ser cualquiera de las mezclas tales descritas en la presente memoria. En una realización, la capa B está formada por una mezcla de un polímero VLDPE catalizado por metaloceno que tiene una densidad menor que 0,916 g/cm<sup>3</sup>, y un polímero LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>. En otra realización, la capa B está formada por una mezcla que comprende: (a) un copolímero VLDPE producido por metaloceno en fase gaseosa de etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub> y que tiene una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 10 g/10 min; y (b) un homopolímero o copolímero LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,5 a 20 g/10 min. En una realización, la capa B está formada por una mezcla que comprende un VLDPE producido por metaloceno en fase gaseosa que tiene un índice de fluidez que tiene los límites inferiores de 0,5 g/10 min o más, 0,7 g/10 min o más, 1 g/10 min o más, y que tiene los límites superiores de 5 g/10 min o menos, 3 g/10 min o menos, ó 2 g/10 min o menos, estando los intervalos de índice de fluidez desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior dentro del alcance de la invención. En una realización preferida, la capa B está formada por una mezcla como la descrita en la presente memoria, en la que el componente VLDPE de la mezcla tiene una o más de las siguientes características, además de la densidad, índice de fluidez, y otros parámetros descritos en la presente memoria:

- a) una distribución de la composición CDBI de 50 a 85%, alternativamente 60 a 80%, ó 55 a 75% o más a 70% o menos;
- b) una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3, alternativamente 2,2 a 2,8;

- c) una distribución de pesos moleculares  $M_z/M_w$  menor que 2; y
- d) la presencia de dos picos en una medida TREF.

El grosor de cada capa de la película, y de la película global, no está limitado particularmente, pero se determina según las propiedades deseadas de la película. Las capas de película típicas tienen un grosor de aproximadamente 1 a 1000  $\mu\text{m}$ , más típicamente aproximadamente 5 a 100  $\mu\text{m}$ , y las películas típicas tienen un grosor global de 10 a 100  $\mu\text{m}$ .

En una realización, la presente invención proporciona una película de una única capa (monocapa) formada por cualquiera de las mezclas de polímeros VLDPE/LDPE de la invención; es decir, una película que tiene una sola capa que es una capa B como la descrita anteriormente.

En otras realizaciones, y usando la nomenclatura descrita anteriormente, la presente invención proporciona películas multicapas con cualquiera de las siguientes estructuras:

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

y estructuras similares para películas que tienen seis, siete, ocho, nueve o más capas. Se debe apreciar que se pueden formar películas que tengan aún más capas usando las mezclas de polímeros VLDPE/LDPE de la invención, y tales películas están dentro del alcance de la invención.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, una o más capas A pueden ser reemplazadas por una capa de sustrato, tal como vidrio, plástico, papel, metal, o la película entera puede ser revestida o laminada sobre un sustrato. Así, aunque la discusión de la presente memoria se ha centrado en películas multicapas, las películas de las mezclas de polímeros VLDPE/LDPE de la presente invención también se pueden usar como revestimientos; p.ej., películas formadas por los polímeros inventivos, o películas multicapas que incluyen una o más capas formadas por los polímeros inventivos, pueden ser revestidas sobre un sustrato tal como papel, metal, vidrio, plástico y otros materiales capaces de aceptar un revestimiento. Tales estructuras revestidas están también dentro del alcance de la presente invención.

Como se describe más adelante, las películas pueden ser películas coladas o películas sopladas. Las películas pueden ser además estampadas, o producidas o procesadas según otros procedimientos de película conocidos. Las películas pueden ser adaptadas a aplicaciones específicas ajustando el grosor, los materiales y el orden de las diversas capas, así como los aditivos en cada capa.

En un aspecto, se pueden formar películas que contienen la composición de mezcla de polímeros, monocapa o multicapas, usando técnicas de colado, tales como procedimientos de colado en rodillo frío. Por ejemplo, se puede extruir una composición en estado fundido a través de una boquilla plana y enfriar después para formar una película. Como ejemplo específico, se pueden preparar películas coladas usando una máquina de línea de película colada comercial a escala piloto, como sigue. Se funden gránulos del polímero a una temperatura que oscila de aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C, eligiéndose la temperatura de fusión específica para que concuerde con la viscosidad de fundido de las resinas particulares. En el caso de una película colada multicapas, los dos o más fundidos diferentes son transportados a un adaptador de coextrusión que combina los dos o más flujos de fundido en una estructura multicapas, coextruida. Este flujo en capas es distribuido a través de una boquilla de extrusión de película de colector único hasta la anchura deseada. El espacio de la abertura de la boquilla es, típicamente, aproximadamente 600  $\mu\text{m}$ . Después, el material es adelgazado por estiramiento hasta el calibre final. La relación de adelgazamiento por estirado del material es típicamente aproximadamente 21:1 para películas de 0,8 mil (20  $\mu\text{m}$ ). Se puede usar una caja de vacío o un cuchillo de aire para sujetar el fundido que sale de la abertura de la boquilla a un rodillo frío principal mantenido a aproximadamente 32°C. La película polimérica resultante se recoge en una devanadora. El grosor de la película puede ser controlado por un monitor de calibre, y la película puede ser recortada en los bordes por una cortadora. Se pueden usar uno o más tratadores para tratar la superficie de la película, si se desea. Tales procedimientos y aparatos de colado en rodillo frío son bien conocidos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Second Edition, A.L. Brody y K.S. Marsh, Ed., John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1997). Aunque el colado en rodillo frío es un ejemplo, se pueden usar otras formas de colado.

En otro aspecto, se pueden formar películas que contienen la composición de mezcla de polímeros, monocapa o multicapas, usando técnicas de soplado, es decir, formar una película soplada. Por ejemplo, la composición puede ser extruida en estado fundido a través de una boquilla anular y soplada y enfriada después para formar una película soplada, tubular, que después se puede rajar axialmente y desplegar para formar una película plana. Como ejemplo específico, se pueden preparar películas sopladas como sigue. La composición de mezcla de polímeros es introducida en la tolva de alimentación de un extrusor, tal como un extrusor Egan de 63,5 mm que está enfriado por agua, calentado por resistencia, y tiene una relación L/D de 24:1. La película puede ser producida usando una boquilla Sano de 15,24 cm con un espacio de boquilla de 2,24 mm, junto con un anillo de aire no ajustable, no rotatorio, de orificio dual. La película es extruida a través de la boquilla hasta una película que es enfriada soplando aire sobre la superficie de la película. La película es estirada desde la boquilla formando típicamente una película cilíndrica que es enfriada, plegada y opcionalmente sometida a un procedimiento auxiliar deseado, tal como rajado, tratamiento, sellado o impresión. La película acabada puede ser enrollada en rodillos para su procesamiento posterior, o puede ser alimentada en una máquina de bolsas y convertida en bolsas. Se describe un procedimiento de película soplada particular y un aparato adecuado para formar películas según realizaciones de la presente invención en la patente de EE.UU. N° 5.569.693. Por supuesto, también se pueden usar otros métodos de formación de película soplada.

En otro aspecto, la invención se refiere a cualquier producto polimérico que contiene la composición de mezcla de polímeros, producido por métodos conocidos en la técnica. Además, esta invención también incluye productos que tienen otros usos finales específicos, tales como productos basados en películas, que incluyen películas estirables, bolsas (es decir, sacos para transporte marítimo, bolsas y sacos de basura, sacos de basura industriales, y bolsas para productos alimenticios), envases flexibles y de alimentos (p.ej., envase de productos alimenticios recién cortados, envases de alimentos congelados), bolsitas de película para el cuidado personal, productos de película para medicina (tales como bolsas IV para productos de administración intravenosa), láminas traseras de pañales y plásticos domésticos para envolver. Los productos también pueden incluir empaquetados tales como agrupamiento, envasado o unificación de diversos productos que incluyen diversos alimentos, rollos de alfombras, recipientes para líquidos y diversos bienes similares dispuestos normalmente en contenedores o en palés para transporte marítimo, almacenamiento y/o exposición. Los productos también pueden incluir aplicaciones de protección de superficies, con o sin estiramiento, tal como en la protección temporal de superficies durante la fabricación y el transporte. Hay muchas aplicaciones potenciales de los artículos y películas producidos a partir de las composiciones de mezcla de polímeros descritas en la presente memoria.

Las ventajosas propiedades descritas anteriormente, así como otras que un experto en la técnica apreciará a partir de la presente descripción, se ilustran en la presente memoria en los siguientes ejemplos.

## 5. Ejemplos

### *Materiales y métodos*

Se prepararon catalizadores de metaloceno para la polimerización del VLDPE inventivo según los métodos descritos anteriormente para una estructura bis-Cp sin puente (tal como un dicloruro de bis(1,3-metil-n-butilciclopentadienil) circonio).

En ciertos ejemplos, se midieron diversas propiedades de los polímeros según los siguientes procedimientos de ensayo, y se entiende que siempre que estas propiedades se discuten en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, tales propiedades son para ser medidas de acuerdo con estos procedimientos.

Los valores de resistencia a la tracción se midieron (dirección de la máquina ("DM") y dirección transversal ("DT")) de acuerdo con ASTM D882-95A, excepto que el calibre de la película se midió usando ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2). Como se refleja en la Tabla IV, los valores de tracción se midieron a DM y DT a la deformación, DM y DT a 200% y DM y DT a tracción última.

El protocolo ACD es un ensayo TREF (Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura) a escala analítica para copolímeros semicristalinos para caracterizar la distribución de la composición (DC). Se disuelve una muestra en un buen disolvente, se enfría lentamente para permitir la cristalización sobre un soporte, y después se redisuelve y se separa del soporte por lavado, calentando durante la elución. Las cadenas del polímero son fraccionadas por diferencias en su temperatura de cristalización en disolución, que es función de la composición (y la estructura de defectos). Un detector de masas proporciona datos de concentración frente a temperatura de elución; la caracterización DC se obtiene aplicando una curva de calibración (es decir, % en moles de comonomero frente a temperatura) establecida usando patrones de DC estrecha. Se usan dos programas Visual Basic de uso interno para la adquisición de datos y el análisis.

Hay en realidad dos distribuciones proporcionadas por el ensayo ACD:

- *Distribución de la solubilidad* (fracción de peso frente a temperatura de solubilidad) - medida directamente.
- *Distribución de la composición* (fracción de peso frente a contenido de comonomero) - obtenida aplicando la curva de calibración a la distribución de solubilidad.

## ES 2 339 331 T3

Usualmente se pone el énfasis en la caracterización de la DC. Sin embargo, la distribución de la solubilidad puede ser de igual o mayor importancia cuando:

- No se ha establecido una curva de calibración para el polímero de interés.
- El peso molecular de la muestra es bajo, o la MWD es lo bastante amplia para que una parte significativa de la muestra sea de bajo peso molecular ( $M < 20k$ ). Bajo estas circunstancias, la DC reportada está influenciada por la dependencia del peso molecular de la solubilidad. La curva de calibración debe ser corregida para el efecto del peso molecular para dar la CDC verdadera, lo que requiere un conocimiento *a priori* de la influencia relativa del peso molecular y la composición sobre la solubilidad para una muestra dada. En contraste, la distribución de la solubilidad representa correctamente las contribuciones de ambos efectos, sin intentar separarlos.

Nótese que la distribución de la solubilidad debe depender del tipo de disolvente y las condiciones de cristalización/disolución. Si se calibra correctamente, la DC debe ser independiente de los cambios en estos parámetros experimentales.

El Índice de Amplitud de la Distribución de la Composición (CDBI) se midió usando la siguiente instrumentación: ACD: Waters 150-C modificado para el análisis TREF (Fraccionamiento por Elución con Aumento de la Temperatura) (incluye columna de cristalización, tuberías de circunvalación, controladores de tiempo y temperatura); Columna: bolitas de vidrio de 75 micrómetros que llenan una columna de tipo HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Presión); Refrigerante: Nitrógeno líquido; Software: programas de Visual Basic "A-TREF"; y Detector: ELS-100 de Polymer Laboratories. Las condiciones de ejecución para las medidas del CDBI fueron como sigue:

### Ajustes de GPC

Fase móvil: TCE (tetracloroetileno)

Temperatura: ciclos de compartimento de columna 5-115°C, compartimento del inyector a 115°C

Tiempo de ejecución: 1 h 30 min

Tiempo de equilibrado: 10 min (antes de cada ejecución)

Caudal: 2,5 ml/min

Volumen de inyección: 300  $\mu$ l

Ajustes de presión: transductor ajustado a 0 cuando no hay flujo, corte de alta presión ajustado a 3 MPa

Ajustes del controlador de temperatura

Temperatura inicial: 115°C

Temperatura de rampa 1: 5°C, Tiempo de rampa = 45 min, Tiempo de residencia = 3 min

Temperatura de rampa 2: 115°C, Tiempo de rampa = 30 min, Tiempo de residencia = 0 min

Ajustes del controlador de temperatura alternativos si no se exhiben dos picos en una medida TREF:

Temperatura inicial: 115°C

Temperatura de rampa 1: 5°C, Tiempo de rampa = 12 h, Tiempo de residencia = 3 min

Temperatura de rampa 2: 115°C, Tiempo de rampa = 12 h, Tiempo de residencia = 0 min

En algún caso, se pueden necesitar tiempos de rampa más largos para mostrar dos picos en una medida TREF.

Ajustes de ELS

Temperatura del nebulizador: 120°C

Temperatura del evaporador: 135°C

## ES 2 339 331 T3

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

Temperatura de la línea de transferencia de calor: 120°C

5

El Índice de fluidez se midió según ASTM D-1238-95. El índice de fluidez se reporta en unidades de g/10 min, o las unidades numéricamente equivalentes de dg/min.

10

La densidad (g/cm<sup>3</sup>) se determinó usando trozos cortados de placas moldeadas por compresión de acuerdo con ASTM D-1928-96, Procedimiento C, envejecidas de acuerdo con ASTM D618, Procedimiento A, y se midió según ASTM D1505-96.

15

En la medida del Módulo Secante a 1%, se siguieron los procedimientos de ASTM D882-95A, excepto que el calibre de la película se midió según ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

20

En la medida del Desgarro de Elmendorf, se usaron los procedimientos de ASTM D1922-94a, excepto que el calibre de la película se midió según ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

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

25

La turbidez se midió de acuerdo con ASTM D1003-95.

El brillo se midió de acuerdo con ASTM D2457-90.

30

La Energía Total se midió de acuerdo con ASTM D4272-90.

35

El ensayo usado para medir los valores de “punción” simula la penetración de un dedo o botella a través de una película de plástico, y es un método reconocido para ensayar bolsas de basura. El procedimiento de ensayo está disponible en United Testing Machines, y se denota como PLFL-201.01. De manera general, el ensayo mide la fuerza y energía necesarias para perforar una película de plástico con un calibre de 0,20-10,0 mils (50 a 250  $\mu$ m). Para las medidas de punción, se pone una muestra de película en una abrazadera de aproximadamente 10 cm de ancho. Un émbolo con una punta de 19 mm es presionado a través de ella a una velocidad constante de 25 cm/min. Se usa una United Testing Machine SFM-1, y es calibrada anualmente por el fabricante. Antes del ensayo, las muestras se acondicionan a 23°C y 50% de humedad relativa durante al menos 40 horas después de la fabricación. La muestra se corta a través de la dirección transversal (DT) de la burbuja de 15 cm y en el caso de película soplada se separa. Antes del ensayo, cada muestra se calibra, con el grosor medio registrado en mils, tomado de la hoja de datos del micrómetro calibrador. Se usa el calibre medio del área de la muestra en los cálculos de los resultados del ensayo. Se usan los valores medios de la carga pico y energía de rotura de 5 especímenes para compilar los resultados de ensayo finales para cada muestra.

45

La polidispersidad o índice de peso molecular (Mw/Mn) se calcula en base a la relación de peso molecular medio ponderal (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn) por cromatografía de exclusión de tamaños.

50

La fuerza de pegajosidad en caliente se mide de acuerdo con el siguiente procedimiento. Las muestras para ensayo de pegajosidad en caliente fueron especímenes de 15 mm de ancho cortados de películas originales. Las muestras fueron cubiertas en la parte trasera (laminadas) con PET para evitar la ruptura en la transición del sellado y la elongación o adhesión a las barras de sellado. Se empleó un HOT Tack Tester 3000, de J&B, para hacer el sello, usando una presión de barra de sellado de 0,5 MPa, y un tiempo de sellado de 0,5 s. Entonces se determinó la fuerza de pegajosidad en caliente, después de un tiempo de enfriamiento de 0,4 s y a una velocidad de pelado de 200 mm/min.

55

Calibre: el calibre de la película se midió según ASTM D374-94, Método C, excepto que la calibración del micrómetro se realizó anualmente con un bloque calibrador disponible en el mercado (Starret Webber 9, JCV1&2).

60

El encogimiento (%) se determinó en la dirección de la máquina (DM) y en la dirección transversal (DT) como sigue. Se corta un círculo de 100 mm de la película. Se marca la dirección de la máquina, entonces se cubre con talco el espécimen y después se calienta. La cantidad de encogimiento se mide tanto en la DM como la DT, y se reporta como % de encogimiento DM y % de encogimiento DT.

65

Para las medidas de las propiedades de la película, las muestras de película fueron recocidas por calentamiento durante 48 horas a 60°C antes del ensayo.

## ES 2 339 331 T3

### Ejemplo 1

(Comparativo)

- 5 Un sistema reactor en fase gaseosa de escala comercial se hizo funcionar bajo condiciones de modo condensado durante un periodo de 24 horas. La Tabla I resume las condiciones de reacción para este periodo de 24 horas. Las densidades medidas de los polímeros de polietileno producidos a lo largo de ese periodo oscilaron de 0,9090 a 0,9124 g/cm<sup>3</sup>.

10

TABLA I

	BAJA	ALTA	MEDIA
15 Velocidad de reacción (klb/h) (kg/h)	8,8 4,0 x 10 <sup>3</sup>	11,5 5,22 x 10 <sup>3</sup>	9,9 4,5 x 10 <sup>3</sup>
20 Alimentación de catalizador total (lb/h) (kg/h)	0,95 0,43	1,73 0,785	1,27 0,576
Temperatura del reactor (°C)	78,8	80,0	80,3
25 Presión del reactor (psig) (MPa)	252 1,74	268 1,84	259 1,79
Alimentación de etileno (lb/h) (kg/h)	8375 3799	10586 4802	9156 4153
30 Alimentación de hexeno (lb/h) (kg/h)	851 386	1243 564	1052 477
Alimentación de hidrógeno (lb/h) (kg/h)	0,1423 64,55	0,2546 115,5	0,1963 89,04
35 Relación molar C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,239	0,0249	0,0250
Presión parcial de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	168	182	172
Relación de flujo C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,0958	0,1261	0,1146
40 Velocidad superficial (ft/s) (cm/s)	2,00 61,0	2,09 63,7	2,05 62,5
Nivel de lecho (ft) (m)	35,6 10,9	39,6 12,1	37,5 11,4
45 Densidad del lecho medio	34,0	39,1	37,4
PD de la placa distribuidora (psi) (kPa)	2,56 17,7	9,6 66	7,67 52,9
50 PD del enfriador de gas de ciclo (psi) (kPa)	28,9 61	12,6 86,9	10,4 71,7
55 Velocidad del alimentador del catalizador (rpm)	388	519	434

60

### Ejemplo 2

(Comparativo)

- 65 Se hizo funcionar un sistema reactor en fase gaseosa diferente del sistema del Ejemplo 1 para producir VLDPEs de esta invención. La Tabla II resume las condiciones de reacción para dos ejecuciones diferentes, así como propiedades de los polímeros resultantes. Como se refleja en la Tabla II, las densidades de los polímeros fueron 0,9118 y 0,9121 g/cm<sup>3</sup>.

# ES 2 339 331 T3

TABLA II

	Ejecución 1	Ejecución 2
Datos del Lab. QC		
IF (g/10 min)	1,02	1,03
RIF (HLMI/MI)	16,69	17,13
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9118	0,9121
Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,4500	0,4494
Tamaño medio de partícula (μm)	997	921
COV (%)	38,8	38,2
DTP < 250 μ (%)	1,073	1,232
DTP < 125 μ (%)	0,267	0,175
Pan (%)	0,042	0,027
Finos (<125 μm) (%)	0,267	0,175
Tiempo de flujo (s)	7,93	7,81
Datos MCL		
Ceniza (ppm)	144	137
Zr por ICPEES (ppm)	0,5163	0,5187
Al por ICPEES (ppm)	15,5	14,9
Datos de proceso		
Tasa de prod. (klb/h) (kg/h)	154 6,99 x 10 <sup>4</sup>	172 7,81 x 10 <sup>4</sup>
Hidrógeno (ppm)	149	153
Etileno (% en moles)	70,1	70,0
Hexeno (% en moles)	1,70	1,73
Buteno (% en moles)	0,00	0,00
Pres. parcial de C <sub>2</sub> (psia)	220,4	220,2
(MPa)	1,520	1,518
Relación de concent. H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	2,13	2,19
Relación de flujo H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	0,017	0,021
Relación de concent. C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,243	0,247
Relación de flujo C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	0,119	0,115
Relación de concent. C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>	0,0000	0,0000

# ES 2 339 331 T3

Relación de flujo $C_4/C_2$	0,000	0,000
Temperatura (°F)	175,0	175,0
(°C)	79,4	79,4
Peso del lecho (lb)	593	594
(kg)	269	269
Tiempo de resid. (h)	3,88	3,45
Velocidad del gas (ft/s)	2,25	2,25
(cm/s)	68,6	68,6
dP de la placa ("H <sub>2</sub> O)	26,5	26,2
(cm H <sub>2</sub> O)	67,3	66,5
dP del enfriador (psig)	0,78	0,78
(MPa)	5,4	5,4
Presión RX (psig)	299,6	299,6
(MPa)	2,066	2,066
Alimentación de $C_2$ (lb/h)	193,7	211,9
(kg/h)	87,86	96,12

Ejemplo 2a

(Comparativo)

La Tabla IIA es un ejemplo de las condiciones de reactor para producir una realización de un m-VLDPE de la presente invención que tiene un índice de fluidez de 12,28 dg/min.

TABLA IIA

<b><u>Datos de proceso del reactor</u></b>		<b><u>Grado</u></b>	<b><u>ECD-330</u></b>
Número de puntos de datos horarios			
<u>Etiqueta y nombre de la base de datos PMX</u>			
Tasa de producción	R1C218	Klb/h	77,2
Tasa del catalizador	RiQ218	lb/h	9,6
Productividad del cat.	RPM Calc	lb/lb	8447
Temperatura Rx	R1C163	oF	176,0
Presión Rx	R1P177	psig	304,1
Temperatura de la entrada	R1T166	oF	95,6
Punto-entrada de rocío	R1TDELTA	oF	50,7
% condensado	R1WTPCT	% p	9,9
Velocidad superficial	R1C944	ft/s	2,49
Peso del lecho	R1W176	Klb	140,2
Altura del lecho	R1D174	ft	48,5
Pres. parcial de etileno	R1P486	psia	186,9
Conc. de etileno	R1V486	% mol	58,64

# ES 2 339 331 T3

Conc. de hexeno	R1V482	% mol	1,65
Conc. de H2	R1A881B	ppm	509
Conc. de isopentano	R1V48A	% mol	7,19
Conc. de nitrógeno	R1V483	% mol	31,80
H2/C2=	R1H2C2E	ppm/mol	8,67
C6=/C2=	R1Q489	mol/mol	2,81
Flujo de etileno	R1B100	Klb/h	67,0
Flujo de hexeno	R1B104	Klb/h	9,73
Flujo de hidrógeno	R1B107	lb/h	6,16
Flujo de isopentano	R1F317	Klb/h	225
Relación de flujo C6=/C2=	R1R104	lb/lb	0,160
Relación de flujo H2=/C2=	R1R107	lb/klb	0,092
FBD/SBD de lecho Rx1	R1D175	Relación	0,78
FBD inferior Rx1	R1P171	lb/ft3	18,9
FBD superior Rx1	R1P172	lb/ft3	17,4
FBD filtro medio Rx1	R1C171	lb/ft3	17,9
Actividad Pct del cat. Rx1	R1Q587	Pct	59
Caída/h IPDS Rx1	R1C174SP	Caída/h	24,2
Tiempo de res. de lecho Rx1	R1C176	Horas	1,86
Flujo de recup. Screw	05C306	klb/h	5,01
Flujo de recup. Sulzer	R1F419	lb/h	551
Peso purgador N2 Rx1	05W461	klb	145,7
Peso purgador stm Rx1	05W487	klb	27,3
p/p&alt de FBD calc.	Calc	lb/ft3	17,5
FBD/SBD calc.	Calc	Relación	0,76
Rendimiento espacio tiempo	STY	lb/h/ft3	9,6
Tiempo de residencia	Calc	h-1	1,86
Prod. Cat. Auburn	R1Q588	klb/lb	7,23
Purga rápida Rx1	R1F134	klb/h	0,000
Ventilación a purgador Rx1	R1F180	klb/h	0,000
Purga compuesta Rx1	R1B135	klb/h	0,000
<b>Datos de lab.</b>			
Índice de fluidez	35LR101	dg/min	12,28
Densidad de gradiente	35LR102	g/cc	0,9107
Densidad aparente	35LR104	lb/ft3	23,0
APS	35LR107	pulgadas	0,043
Finos (< malla 120)	35LR110	% peso	0,04
Ceniza	35LR105	ppm	105
Prod. Cat. Normal (para C2= 175 psia)		lb/lb	7488
a C2PP^1,83.			
Peso del lecho	FBD*BedHt		143530
Tiempo de res.	BedWt/ProdRate		1,86

## Ejemplo 3

(Comparativo)

Se prepararon ciertos polímeros VLDPE de la invención usando la polimerización en fase gaseosa usando sistemas catalíticos de metalloceno descritos en la presente memoria. Se formaron películas a partir de estos polímeros. Las películas de la invención se identifican a continuación como Muestras A y G. La muestra A se preparó en el sistema reactor del Ejemplo 1, y la muestra G se preparó en el sistema reactor del Ejemplo 2. Los comonómeros usados para preparar las Muestras A y G fueron etileno y hexeno. Se hicieron funcionar reactores fluidizados en fase gaseosa para producir los copolímeros resultantes.

## ES 2 339 331 T3

Las polimerizaciones se realizaron en los reactores de lecho fluidizado continuos en fase gaseosa descritos en los Ejemplos 1 y 2. Los lechos fluidizados de esos reactores estaban constituidos por gránulos poliméricos. Las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno se introdujeron por debajo de cada lecho del reactor en la tubería de gas de reciclado. El comonomero de hexeno se introdujo por debajo del lecho del reactor. También se introdujo un hidrocarburo inerte (isopentano) a cada reactor en la tubería de gas de reciclado, para proporcionar capacidad calorífica adicional a los gases de reciclado del reactor. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero de hexeno fueron controlados para mantener los objetivos de composición fijados. Las concentraciones de los gases se midieron mediante un cromatógrafo de gases on-line para asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado.

El catalizador sólido fue inyectado directamente en los lechos fluidizados usando nitrógeno purificado. Las tasas de inyección del catalizador fueron ajustadas para mantener una tasa de producción constante. Los lechos reaccionantes de partículas poliméricas crecientes fueron mantenidos en un estado fluidizado mediante un flujo continuo de la alimentación constituyente y el gas de reciclado a través de cada zona de reacción. Para mantener temperaturas de reactor constantes, la temperatura del gas de reciclado fue ajustada continuamente hacia arriba o hacia abajo para adaptarse a cualquier cambio en la tasa de generación de calor debida a la polimerización. El lecho fluidizado fue mantenido a una altura constante extrayendo una parte del lecho a una velocidad igual a la formación del producto en partículas. El producto fue transferido a un recipiente purgador para retirar los hidrocarburos incorporados.

### Ejemplo 4

(Comparativo)

Con el fin de demostrar la sorprendentemente mejorada tenacidad de los VLDPEs de esta invención, se compararon diversas películas hechas de polímeros de polietileno preparados usando diferentes procedimientos. Específicamente, las propiedades de ciertos polímeros de la invención, es decir, aquellos preparados de acuerdo con los procedimientos de polimerización gaseosa correspondientes a la invención, usando catalizadores de metaloceno, se compararon con ciertos polímeros comparativos, es decir, polímeros preparados de acuerdo con métodos que no son los de la invención. Haciendo referencia ahora a los ejemplos comparativos, la Muestra B se preparó usando un polímero comparativo, específicamente, un polietileno lineal de baja densidad (0,9189 g/cm<sup>3</sup>) preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La Muestra C se preparó usando un polietileno lineal de baja densidad (0,9199 g/cm<sup>3</sup>) preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa. La Muestra D se preparó usando un plastómero (0,9031 g/cm<sup>3</sup>) preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en masa de alta presión. La Muestra E se preparó usando un polietileno de muy baja densidad (0,9132 g/cm<sup>3</sup>) preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en disolución. La Muestra F se preparó usando un polietileno de muy baja densidad (0,9104 g/cm<sup>3</sup>) preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en disolución.

Cada uno de los polímeros fue formado hasta una película. Las condiciones de proceso para la preparación de las películas reportadas de la Tabla V se exponen en la Tabla III a continuación. Después se midieron las propiedades de cada una de las películas. Las propiedades de las películas reportadas en la Tabla V se exponen en la Tabla IV.

TABLA III

Propiedades medidas	A	B	C	D	E	F	G
Temperatura del fundido (°F) (°C)	385 196	388 198	377 192	397 203	381 194	377 192	392 200
Presión de la cabeza del extrusor (psi) (MPa)	3520 24,3	3490 24,1	3120 21,5	4490 31,0	3220 22,2	3190 22,0	3780 26,1
Velocidad del extrusor (rpm)	46,4	46,4	46,4	41,8	46,6	43,3	45,4
Velocidad de línea (ft/min) (m/min)	123 3,75	121 3,67	119 3,63	119 3,63	119 3,63	119 3,63	119 3,63

# ES 2 339 331 T3

Tasa de producción (lb/h) (kg/h)	155 70,3	152 68,9	152 68,9	154 69,9	151 68,5	152 68,9	153 69,4
Altura de la línea de escarcha (pulg) (cm)	20 51	18 46	15 38	25 63	16 41	18 46	19 48
Carga de dirección del extrusor (%)	55,4	55,7	49,1	59,6	47,5	47,6	56,6
Carga del motor/Tasa de prod.	0,357	0,366	0,323	0,387	0,315	0,313	0,37
Caballos de vapor	13,6	13,7	12	13,2	11,7	10,9	13,6
Tasa de prod./Caballos de vapor	11,38	11,11	12,63	11,67	12,86	13,93	11,21
Torque (hp.rpm)	0,293	0,295	0,26	0,316	0,251	0,252	0,3

TABLA IV

Propiedades medidas	A	B	C	D	E	F	G
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )							
Moldeado	0,9129	0,9189	0,9199	0,9031	0,9132	0,9104	0,9114
<u>Reología</u>							
IF (I2)	1,07	1,17	1,10	1,09	1,00	0,96	0,97
HLMI (I21)	18,50	19,14	30,03	18,03	30,37	35,54	17,04
Relación (I21/I2)	17,29	16,36	27,30	16,54	30,37	37,02	17,56
Hinchado MI	1,12	1,08	1,17	1,01	1,14	1,23	1,10
<u>Contenido de hexeno</u>							
% en peso	9,6	7,1					10,2

# ES 2 339 331 T3

<b>GPC-HT</b>							
Mn	50612	48653					52016
Mw	100908	100064					102647
Mw/Mn	1,99	2,06					1,97
Mz/Mw	1,66	1,69					1,61
Mz+1/Mw	2,46	2,52					2,29
<b>ACD</b>							
CDBI	64,5	6,7					55,3
% de solubles	0,6	0,6					1,1
<b>DSC (°C)</b>							
1ª pico de fusión							
2º pico							
3º pico							
2º pico de fusión	118,34	120,70	124,56		118,00	105,68	117,83
2º pico	103,41	109,62		99,64	123,25		101,72
3º pico					103,62		
ΔH (J/g)	112,06	126,96	128,45	94,76	112,45	108,61	109,84
Pico de cristalización							
2º pico							
3º pico							
Desgarro intrínseco (g/mil)	346	351	460	237	546	433	327

Las películas hechas de los polímeros de la invención (Muestras A y G) se ensayaron de acuerdo con los procedimientos de ensayo discutidos anteriormente. También se midieron las mismas propiedades de las películas comparativas, hechas de polímeros preparados usando procedimientos que no son de la invención, para demostrar ciertas propiedades mejoradas que resultan de la invención. Los resultados de estas medidas se muestran en la Tabla V.

Las películas hechas de los polímeros de la invención mostraron una notable mejora sobre los polímeros comparativos en valores de Caída de Dardo, que miden la energía que causa que una película polimérica falle bajo condiciones especificadas de impacto de un dardo en caída libre. Como se refleja en la Tabla V, los valores de Caída de Dardo para las Muestras A y G fueron 623 y 1.289 g/mil, respectivamente. Estos valores de Caída de Dardo fueron más del 50% mayores que los valores de Caída de Dardo para todas las películas hechas de polímeros preparados usando procedimientos de polimerización en disolución. Esto es, la Caída de Dardo para la Muestra E (una película hecha de un VLDPE preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en disolución) fue 338 g/mil, y la Caída de Dardo para la Muestra F (una película hecha de un VLDPE preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en disolución) fue 491 g/mil. Los valores de Caída de Dardo de las películas hechas de polímeros de la invención también fueron más del 50% mayores que los valores de Caída de Dardo para películas hechas de polímeros preparados usando otros procedimientos de polimerización en fase gaseosa. La Caída de Dardo para la muestra B (una película hecha de un LDPE preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa) fue 362 g/mil, y la Caída de Dardo para la Muestra C (una película hecha de un LDPE preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa) fue 112 g/mil.

## ES 2 339 331 T3

Los polímeros de la invención también mostraron una mejora en las propiedades de Punción, que reflejan la resistencia de una película para envolver estirable a la penetración de una sonda. Como se refleja en la Tabla V, para las Muestras A y G, los valores de la Fuerza de Punción Pico fueron 11,55 y 9,96 lb/mil, respectivamente, y los valores de la Energía de Rotura por Punción fueron 40,40 y 32,52 pulg/lb/mil, respectivamente. Estos valores fueron mayores que los valores para todas las películas comparativas hechas de polímeros preparados usando procedimientos de polimerización en disolución. Esto es, para la Muestra E (una película hecha de un VLDPE preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en disolución), la Fuerza Pico fue 10,02 lb/mil, y la Energía de Rotura por Punción fue 34,33 lb/mil. Para la Muestra F (una película hecha de un VLDPE preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en disolución), la Fuerza Pico fue 10,70 lb/mil, y la Energía de Rotura por Punción fue 35,29 pulg-lb/mil. Las propiedades de Punción de las películas hechas de los polímeros de la invención fueron también más altas que las propiedades de Punción de polímeros preparados usando otros procedimientos de polimerización en fase gaseosa. Para la Muestra B (una película hecha de un LDPE preparado usando un catalizador de metaloceno en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa), la Fuerza Pico fue 9,98 lb/mil y la Energía de Rotura por Punción 31,25 pulg-ft/mil. Para la Muestra C (una película hecha de un LDPE preparado usando un catalizador Ziegler-Natta en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa) la Fuerza Pico fue 8,13 lb/mil y la Energía de Rotura por Punción fue 23,46 pulg-ft/mil.

TABLA V

	A	B	C	D	E	F	G
Tracción a la deformación, DM (psi) (MPa)	1078 7,4	1335 9,2	1447 10,0	738 4,9	1087 7,5	934 6,4	1054 7,3
Tracción a la deformación, DT (psi) (MPa)	1080 7,4	1397 9,6	1618 11,0	713 4,9	1118 7,7	921 6,4	1050 7,3
Tracción a 200%, DM (psi) (MPa)	1911 13,2	1901 13,1	1905 13,1	1812 12,5	2269 15,6	2684 18,5	1897 13,1
Tracción última, DM (psi) (MPa)	11.232 77,4	10.550 72,7	8.603 59,3	10.579 72,9	9.586 66,1	9.218 63,6	11.598 80,0
Tracción última, DT (psi) (MPa)	9.197 63,4	8.012 55,2	6.240 43,0	10.778 74,3	6.748 46,5	8.597 59,3	9.463 65,2
Elongación a la deformación, DM (%)	6,8	6,2	5,9	8,8	6,5	7,3	6,9
Elongación a la deformación, DT (%)	6,7	6,2	5,9	8,0	6,2	6,5	6,8
Elongación a la rotura, DM (%)	474	518	545	439	446	458	480
Elongación a la rotura, DT (%)	617	627	740	592	711	736	618
Módulo secante 1%, DM (psi) (MPa)	25.300 174	36.270 250	37.330 257	14.630 101	27.360 189	22.520 155	25.080 173
Módulo secante 1%, DT (psi)	27.500 190	39.380 272	47.020 324	17.030 117	30.480 210	23.330 161	26.780 185

# ES 2 339 331 T3

5	Desgarro de Elmendorf, DM (g/mil)	202	247	225	159	352	133	178
	Desgarro de Elmendorf, DT (g/mil)	396	439	764	362	696	475	392
10	Caída de Dardo, Método A (g)	773	442	145	1723	422	624	1651
15	Caída de Dardo, Método A (g/mil)	623	362	112	1336	338	491	1289
	Calibre (mil)							
20	Medio	1,24	1,22	1,29	1,29	1,25	1,27	1,28
	Bajo	1,10	1,13	1,15	1,09	1,15	1,19	1,14
	Alto	1,34	1,31	1,40	1,52	1,34	1,36	1,38
	Turbidez (%)	7,7	17,7	14,3	1,0	6,9	3,3	9,3
25	Brillo a 45 grados (I/I)	58	44	51	92	70	76	58
	Fuerza Pico por Punción (lb)	14,32	12,17	10,48	14,19	12,53	13,58	12,75
30	Fuerza Pico por Punción (lb/mil)	11,55	9,98	8,13	11,00	10,02	10,70	9,96
35	Energía de Rotura (pulg-lb)	50,09	38,13	30,26	48,09	42,92	44,82	41,66
40	Energía de Rotura (pulg-lb/mil)	40,40	31,25	23,46	37,28	34,33	35,29	32,54
45	Energía total a -29°F (-34°C) (ft/lb)	3,01	2,34	1,79	2,85	2,42	1,86	3,07
	Energía Total a TA (ft/lb)	*	4,57	1,80	*	2,73	4,61	*
50	Encogimiento, DM (%)	42	45	61	46	72	79	46
	Encogimiento, DT (%)	-4	-4	-14	-8	-23	-10	-9

55 \* mayor que la capacidad

## Ejemplo 5

60 (Comparativo)

65 Como se refleja en la Tabla VI, la Caída de Dardo de películas hechas de polímeros de la invención también fue sustancialmente más alta que la Caída de Dardo de películas hechas de polímeros de densidad más alta preparados a partir de un procedimiento de polimerización en fase gaseosa usando un catalizador de metaloceno. En este ejemplo, las propiedades de películas no calentadas hechas de VLDPEs de la invención se compararon con películas no calentadas hechas usando LDPEs que no eran de la invención. Las Muestras "AA" y "BB" fueron ambas películas que no eran de la invención, preparadas a partir de polietilenos que tenían una densidad de 0,917 y un índice de fluidez de 3,5.

## ES 2 339 331 T3

La Muestra "AA" tenía un grosor de 1,54 mil de calibre medio, mientras que la Muestra "BB" tenía un grosor de 0,85 mil de calibre medio. Las Muestras "CC" y "DD" eran películas de la invención, preparadas a partir un VLDPE. La Muestra "CC", hecha de un VLDPE con un índice de fluidez de 3,5 y una densidad de 0,912, tenía un grosor de calibre medio de 1,49, y la Muestra "DD", hecha de un VLDPE con un índice de fluidez de 3,5 y una densidad de 0,912, tenía un grosor de calibre medio de 0,81. Tanto los polímeros de la invención como los que no eran de la invención fueron preparados usando un procedimiento de polimerización en fase gaseosa con un sistema catalítico de metaloceno. Los datos muestran que, si bien los VLDPEs de la invención tenían una densidad más baja que los LDPEs que no eran de la invención, la tenacidad a la Caída de Dardo de las películas de VLDPE de la invención fue más alta que la tenacidad a la Caída de Dardo de las películas de LDPE que no eran de la invención. Específicamente, la Caída de Dardo media (en g/mil) para las Muestras de la invención "CC" y "DD" fue más del 40% mayor que la Caída de Dardo media para las muestras que no eran de la invención "AA" y "BB".

Tabla VI				
	AA	BB	CC	DD
Caída de Dardo				
(g)	964	610	1.338	826
(g/mil)	626	717	898	1.020
Calibre (mil)				
Medio	1,49	0,81	1,54	0,85
Bajo	1,50	0,81	1,43	0,77
Alto	1,56	0,88	1,54	0,85
Punción				
Fuerza Pico (lb)	16,00	10,82	15,75	11,03
Fuerza Pico (lb/mil)	10,39	12,73	10,57	13,61
Energía de Rotura (pulg-lb)	58,20	38,31	59,37	38,62
Energía de Rotura (pulg-lb/mil)	37,79	45,07	39,85	47,68

### Ejemplo 6 (Comparativo)

Otra propiedad mejorada exhibida por los VLDPEs de la invención es la superior fuerza de pegajosidad en caliente a temperaturas de iniciación bajas, una propiedad importante para las películas. A una temperatura de iniciación de 100°C, las Muestras A-G discutidas anteriormente fueron sometidas a un ensayo de Pegajosidad en Caliente. Los resultados son como sigue: la pegajosidad en caliente fue 6,56 para la Muestra A; 0,38 para la muestra B; 0,28 para la Muestra C; 6,50 para la Muestra D; 2,35 para la muestra E; 3,38 para la Muestra F; y 6,90 para la Muestra G. Por tanto, se demostró que las Muestras A y G rindieron sustancialmente mejor que las otras muestras en los ensayos de Pegajosidad en Caliente.

### Ejemplo 7

Se prepararon películas formadas de una resina para películas de mVLDPE de la presente invención de 12 dg/min, 0,912 g/cm<sup>3</sup>, con 5 a 40% en peso de LDPE, según los procedimientos descritos en la presente memoria. Se usó tanto LD200 como LD270. Estos LDPEs son productos de LDPE disponibles en el mercado. Las películas fueron revestidas por extrusión sobre papel Kraft, y se midieron las propiedades mecánicas y las propiedades de sellado. Los resultados se muestran en la Tabla VII para las propiedades mecánicas, la Tabla VIII para las fuerzas de pegajosidad en caliente, y la Tabla IX para las fuerzas de sellado por calor.

Tabla VII <sup>(a)</sup>: Propiedades mecánicas

	5% A	10% A	20% A	40% A	5% B	10% B	20% B	40% B	100% B <sup>(b)</sup>
Desgarro de Elmendorf DM (g)	424	374	280	178	492	405	310	206	112
Desgarro de Elmendorf DT (g)	422	405	292	219	498	465	304	235	109
Energía de Rotura por Punción (J)	0,67	0,49	0,30	0,25	0,73	0,52	0,37	0,32	0,14

<sup>(a)</sup> A = LD200, B = LD270

<sup>(b)</sup> muestra de control (no mVLDPE)

Tabla VIII <sup>(a)</sup>: Fuerza de Pegajosidad en Caliente (N/15 mm)

	5% A	10% A	20% A	40% A	5% B	10% B	20% B	40% B	100% B <sup>(b)</sup>
100°C	2,7	1,7	1,5	1,1	1,4	2,5	1,9	1,2	--
105°C	3,3	3,5	2,6	2,1	3,3	4,0	3,1	3,4	1,4
110°C	3,9	4,4	3,2	3,5	3,8	4,1	4,4	3,5	4,2
115°C	4,5	4,2	4,1	3,9	3,6	4,5	4,5	4,0	4,2
120°C	4,7	4,6	5,4	4,2	5,0	5,8	4,2	5,1	4,1
125°C	5,9	5,7	4,6	4,3	5,4	6,4	4,7	5,1	3,2

<sup>(a)</sup> A = LD200, B = LD270

<sup>(b)</sup> muestra de control (no mVLDPE)

Tabla IX <sup>(a)</sup>: Fuerza de Sellado por Calor (N)

	5% A	10% A	20% A	40% A	5% B	10% B	20% B	40% B	100% B <sup>(b)</sup>
90°C	--	2,4	1,7	0,9	--	--	1,1	1,9	--
95°C	3,0	5,3	3,7	3,4	1,7	3,4	4,6	4,0	2,0
100°C	6,7	7,4	7,5	5,3	3,1	10,5	8,0	6,6	3,1
105°C	9,3	9,4	9,0	9,6	10,8	8,9	9,0	9,3	8,4
110°C	9,6	10,0	9,8	9,8	10,8	12,2	9,8	10,4	11,5
115°C	10,4	10,7	9,9	10,0	11,6	13,2	10,5	10,4	11,5
120°C	11,1	11,3	10,4	10,2	14,1	15,7	11,5	11,9	10,6
125°C	11,2	12,2	10,7	10,0	12,3	14,8	12,0	12,1	10,1
130°C	11,7	11,4	10,6	10,4	12,6	15,1	11,5	10,4	10,1
135°C	11,6	12,4	9,9	10,1	12,5	14,4	10,6	11,5	9,7
140°C	11,4	11,9	10,1	9,2	13,6	14,3	9,7	10,1	9,1

<sup>(a)</sup> A = LD200, B = LD270

<sup>(b)</sup> muestra de control (no mVLDPE)

## ES 2 339 331 T3

Los datos en las Tablas VIII-IX muestran varias propiedades ventajosas de películas o revestimientos hechos de mezclas LDPE/mVLDPE de la presente invención. Todas las mezclas mostraron una resistencia al Desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina y la dirección transversal mejorada, y una energía de rotura por punción mejorada, comparado con la película de LDPE convencional (la muestra de control, "100% B"). En las medidas de fuerza de pegajosidad en caliente (Tabla VIII), las mezclas mostraron, de manera general, una adhesión superior a la mayoría de las temperaturas, y particularmente a las temperaturas más altas, comparado con la muestra de control de LDPE. De manera similar, las fuerzas de sellado por calor de las mezclas LDPE/mVLDPE fueron, de manera general, más altas que para la muestra de control de LDPE a la mayoría de las temperaturas.

### Ejemplo 8

(Comparativo)

Los siguientes materiales se comparan en este ejemplo:

TABLA X

*Material para formar las películas ensayadas en las Tablas XIa-XVIIb*

Familia de producto	Nombre de Grado*	IF, g/10 min	% en peso de comonomero	Densidad, g/cm <sup>3</sup>
LDPE	LD-200.48	7,5		0,918
EVA	UL-01418	14	18	
EMA	TC-220	5	24	
EnBA	XW-25 AL	7,8	25	
Ionómero	Iotek™ 8030 (Na)	2,8		0,956
EAA	Escor™ 5100	6,5	6,5	
Plastómero	Exact™ 3040	16		0,900
Mvldpe	ECD-330	12		0,912

\* Todos los productos producidos por ExxonMobil Chemical Company. ECD-330 es un material de desarrollo.

Se aplicaron revestimientos monocapa usando un extrusor de 8,89 cm. El rodillo frío, de 750 mm de diámetro, tenía un acabado mate y fue mantenido a 15°C en toda la ejecución. El sustrato usado fue papel Kraft 70#, que fue tratado por corona a 10 kW antes del revestimiento. El espacio de aire fue mantenido a 150 mm. Los grosores de revestimiento diana fueron 15, 25 y 50 g/m<sup>2</sup>.

Los ensayos de procesabilidad se realizaron según protocolos ETC establecidos. La extrudabilidad de la resina se determina midiendo la carga del motor, presión, y temperaturas del fundido a 25, 50 y 150 rpm. El estrechamiento de la resina se mide a 25 rpm de salida sobre papel no tratado a velocidades de línea de 25, 50, 100 y 200 metros por minuto (mpm). El adelgazamiento por estirado máximo se determina extruyendo la resina a 25 rpm de salida sobre papel no tratado y aumentando la velocidad de línea a una aceleración de 10 metros por minuto por segundo.

Se extruyó EC-330 (12 dg/min, 0,912 g/cm<sup>3</sup>) y LD200.48 (7,5 dg/min, 0,915 g/cm<sup>3</sup>) en mezclas de 0, 20, 40, 60, 80 y 100 por ciento en peso de ECD-330. El ECD-330 se extruyó a 100% sólo para comparaciones de proceso y los pesos de revestimiento de 25 y 50 g/m<sup>2</sup>. El ECD-330 usado en este trabajo se produjo en MBPP el 19 de noviembre de 2000. Se formuló con 200 ppm de Irganox 1076.

Las comparaciones lineales fueron Exact 3040 (16,5 dg/min, 0,900 g/cm<sup>3</sup>), Dow 3010 (5,4 dg/min, 0,921 g/cm<sup>3</sup>), Dow Affinity PT1450 (7,5 dg/min, 0,902), Nova Sclair 61C (5,3 dg/min, 0,919). El Exact 3040 y el Nova Sclair 61C se mezclaron con 20 por ciento en peso de LD200.48. El Dow Affinity PT1450 fue ejecutado a 100% y mezclado con 20 por ciento en peso de LD200.48. También se incluyó en la comparación comparativa UL02020 (20 dg/min, 20 por ciento en peso de VA).

## ES 2 339 331 T3

Las películas fueron ensayadas en cuanto al desgarro de Elmendorf, resistencia a la tracción y resistencia a la punción. Se ensayaron muestras de 15 g/m<sup>2</sup> en cuanto a la resistencia al estallido por métodos estándar para un Perkins-Bowthruick Bond tester, Tipo CSR-710-64 a temperatura ambiente (~25°C), que se puede usar para cuantificar la eficacia de revestimiento, o la fuerza de unión el papel relativa.

### *Comparaciones de procesamiento*

Los datos de procesamiento se muestran en las tablas XIa y XIb. Los datos de la evaluación DPUT-1212 están incluidos. Los valores de carga del motor en las tres velocidades de husillo se sobreponen, lo que indica que el DPUT-1212 y el ECD-330 tenían similar extrudabilidad.

Como se esperaba, añadir LDPE reduce la carga del motor. Se ven tendencias similares para las presiones de cabeza. Estos resultados muestran estrechamiento a 100 mpm y adelgazamiento por estirado máximo, respectivamente, para ECD-330 y DPUT-1212. Estas propiedades también son las mismas entre las dos resinas.

El estrechamiento como función del contenido de LDPE en el ECD-330 a cuatro velocidades de línea diferentes se da en la Tabla XIa. Hay una reducción significativa en el estrechamiento con 20 por ciento en peso de LD200.48 añadido, pero poco cambio significativo a 40 por ciento en peso y superior.

Los resultados de la carga del motor para una mezcla ECD-330/LD200.48 80/20 y las muestras comparativas lineales muestran que la mezcla ECD-330 se procesa más fácilmente que el Dow 3010 y Nova Sclair 61C, lo que se puede esperar con los mucho más bajos índices de fusión para las resinas LLDPE. La procesabilidad para la mezcla ECD-330 es similar a la mezcla resina Affinity PT1450 y LD, y es más difícil que el Exact 3040, de índice de fluidez más alto.

A velocidades de línea más altas, la mezcla ECD-330 tiene muy buen estrechamiento, que es sólo igualado por la mezcla Affinity PT1450/LD y Exact 3040. El estrechamiento para Dow 3010, Nova Sclair 61C y PT1450 sin mezclar es mucho peor. Los resultados muestran el máximo adelgazamiento por estirado para las resinas lineales con PT1450 sin mezclar y Exact 3040, que tienen las velocidades de línea mayores alcanzables. El ECD-330 cae en tercer lugar, pero puede ser ejecutado a mucha mayor velocidad de línea/adelgazamiento por estirado que el Dow 3010, Nova Sclair 61C y PT1450 con LDPE.

### *Propiedades físicas*

Las propiedades mecánicas se dan en las Tablas XIIa y XIIb para las muestras de 15 g/m<sup>2</sup>, las Tablas 3 a y 3b para las muestras de 25 g/m<sup>2</sup> y 4a y 4b para las muestras de 50 g/m<sup>2</sup>.

Las tendencias de las propiedades son similares para los tres pesos de revestimiento en las mezclas LDPE, LDPE/ECD-330. Los resultados muestran datos del ensayo de estallido para las muestras de 15 g/m<sup>2</sup>, que indican que el LDPE tiene mejor adhesión al papel bajo las condiciones de extrusión usadas, y muestran además que el desgarro de Elmendorf y la energía de punción son afectados negativamente por la adición de LDPE.

Como muestran los resultados del ensayo de estallido para las resinas comparativas lineales y un EVA, la mezcla ECD-330/LDPE tiene una adhesión al papel Kraft relativamente deficiente, y es sólo mejor que el Dow Affinity PT1450. Los datos de propiedades mecánicas para las muestras de 25 g/m<sup>2</sup> de revestimiento lo muestran. La energía de rotura por tracción para el ECD-330 y la mezcla ECD-330/LDPE es relativamente buena. Sólo el Dow 3010 y el Nova Sclair 61C fueron mejores, lo que es debido, al menos en parte, al mucho más alto peso molecular de las resinas LLDPE. El desgarro de Elmendorf, especialmente para el ECD-330 sin mezclar, fue muy bueno. La energía de rotura por punción fue ligeramente mejor para el ECD-330 que para las otras resinas lineales. El Dow Affinity PT1450 tuvo muy buena resistencia a la punción.

### *Resultados de Pegajosidad en Caliente y Sellado por calor*

Las comparaciones de pegajosidad en caliente y sellado por calor entre ECD-330 y DPUT-1212 a 25 g/m<sup>2</sup> de peso de revestimiento muestran que el ECD-330 tiene un rendimiento de pegajosidad en caliente y sellado por calor muy superior al del DPUT-1212. Esto puede ser debido a una densidad de resina ligeramente inferior para el ECD-330 o a menos oxidación superficial. El análisis TOF-SIMS del ECD-330 en este trabajo muestra que la concentración de oxígeno superficial está por debajo de los límites detectables, lo que indica que la resina no se degradó significativamente durante el procesamiento.

Comparaciones de pegajosidad en caliente para las mezclas ECD-330/LDPE a 15, 25 y 50 g/m<sup>2</sup> de peso de revestimiento, respectivamente. Las tendencias generales en estas representaciones es que el LD200.48 tiene la peor fuerza de pegajosidad en caliente, y aumentar la cantidad de ECD-330 en la mezcla mejora la fuerza de pegajosidad en caliente. Las tendencias se hicieron más evidentes en revestimientos más gruesos.

## ES 2 339 331 T3

El Nova Sclair 61C tiene la peor fuerza de pegajosidad en caliente, seguido del Dow 3010. El Dow 3010 tiene buena fuerza de pegajosidad en caliente a calibres más gruesos, pero a temperaturas relativamente altas, mayores que 115°C. El Dow Affinity PT1450 y la mezcla PT1450/LDPE tienen ligeramente mejor fuerza de pegajosidad en caliente a temperaturas más bajas que el ECD-330, es decir, 90°C e inferiores, pero significativamente menor fuerza de pegajosidad en caliente por encima de 100°C. El Exact 3040 tiene un perfil de fuerza de pegajosidad en caliente similar comparado con el ECD-330, pero está desplazado a temperaturas aproximadamente 10°C más bajas. Como se esperaba, el UL02020 tiene la fuerza de pegajosidad en caliente de temperatura más baja.

Las fuerzas de sellado por calor para las mezclas ECD-330/LDPE siguen tendencias similares a los datos de pegajosidad en caliente. La Tabla XVIa da datos de sellado por calor para las mezclas ECD-330/LDPE a 25 g/m<sup>2</sup> de peso de revestimiento. Aumentar la cantidad de ECD-330 en la mezcla mejora la fuerza de sellado por calor ligeramente en relación al LDPE. El ECD-330 como único componente tiene significativamente mejor fuerza de sellado por calor que las mezclas o el LDPE.

La fuerza de sellado por calor para las resinas lineales competitivas a 25 g/m<sup>2</sup> de peso de revestimiento muestran que el ECD-330 tiene un rendimiento de sellado similar al del Exact 3040, pero a temperaturas aproximadamente 5°C más altas. El Dow 3010 y el Nova Sclair 61C tienen sellados por calor aceptables sólo por encima de 110°C.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 339 331 T3

TABLA XIa

*Datos de procesamiento para resinas y mezclas ECD-330/LD200.48*

Resina	LD200.48	ECD-330	ECD-330	ECD-330	ECD-330	ECD-330
% LD200	100	80	60	40	20	0
Temperatura fijada (°C)	295	295	295	295	295	295
25 RPM						
Carga del motor (amps)	58	62	67	71	76	83
Presión de cabeza (bar)	33	40	39	44	45	52
(MPa)	3,3	4,0	3,9	4,4	4,5	5,2
Temperatura del adaptador (°C)	299	299	300	300	300	300
Temperatura de la tubería (°C)	296	296	296	296	296	296
50 RPM						
Carga del motor (amps)	86	94	103	107	118	131
Presión de cabeza (bar)	42	54	54	55	69	57
(MPa)	4,2	5,4	5,4	5,5	6,9	5,7
Temperatura del adaptador (°C)	297	299	300	300	301	302
Temperatura de la tubería (°C)	295	296	297	297	297	298
150 RPM						
Carga del motor (amps)	152	165	180	193	210	229
Presión de cabeza (bar)	59	69	72	77	79	87
(MPa)	5,9	6,9	7,2	7,7	7,9	8,7
Temperatura del adaptador (°C)	286	295	3010	306	310	314
Temperatura de la tubería (°C)	288	295	299	303	306	319
Salida a 50 rpm (kg/5 min)	6,69	6,84	7,00	7,08	7,23	7,36
Salida a 50 RPM (kg/h)	80	82	84	85	87	88
Salida específica a 50 rpm (kg/h/rpm)	1,60	1,64	1,68	1,70	1,74	1,76
Consumo de energía espec. (kJ/kg)	328	351	376	386	417	454

# ES 2 339 331 T3

	Estrechamiento a 25 rpm (cm)	3,7	4,0	4,5	5,8	10,0	19,9
5	Estrechamiento a 50 rpm (cm)	3,3	3,5	3,9	4,7	7,7	23,8
	Estrechamiento a 100 rpm (cm)	3,1	3,3	3,6	4,2	6,4	EW
10	Estrechamiento a 200 rpm (cm)	MB	MB	MB	4,2	6,1	EW
	Adelgazam. por estirado máximo (mpm)	124,5	141,5	171,5	218	381	**
15	Muestra de 15 g/m <sup>2</sup>						
	Velocidad de husillo (rpm)	27,9	27,6	27,2	27,3	26,8	19,9
20	Estrechamiento (cm)	3	3,3	3,7	4	5,5	**
	Carga del motor (amps)	60	85	71	74	77	69
25	Presión del fundido (bar) (MPa)	31	42	43	36	35	38
		3,1	4,2	4,3	3,6	3,5	3,8
30	Temperatura del fundido (°C)	299	300	300	300	300	300
	Muestra de 25 g/m <sup>2</sup>						
35	Velocidad de husillo (rpm)	46,5	46	45,3	45,5	44,6	33,1
	Estrechamiento (cm)	3	33	3,7	4	5,8	26,5
40	Carga del motor (amps)		85	95	101	105	102
	Presión del fundido (bar) (MPa)		42	39	41	39	40
45			4,2	3,9	4,1	3,9	4,0
	Temperatura del fundido (°C)		300	301	300	300	301
50	Muestra de 50 g/m <sup>2</sup>						
	Velocidad de husillo (rpm)	93	92	90,6	91	89,2	66,2
55	Estrechamiento (cm)	3	3,3	3,7	4,3	6,5	23
	Carga del motor (amps)	113	122	135	147	160	152
60	Presión del fundido (bar) (MPa)	39	48	47	48	46	46
		3,9	4,8	4,7	4,8	4,6	4,6
65	Temperatura del fundido (°C)	300	302	303	300	304	302

# ES 2 339 331 T3

TABLA XIb

*Datos de procesamiento para resinas lineales competitivas y un EVA*

Resina	Exact 3040	Dow 3010	Affinity PT1450	PT1450	Nova 61C	UL02020
% LD200	20			20	20	
Temperatura fijada (°C)	295	295	295	295	295	240
25 RPM						
Carga del motor (amps)	72	92	84	77	92	70
Presión de cabeza (bar)	44	64	48	41	55	44
(MPa)	4,4	6,4	4,8	4,1	5,5	4,4
Temperatura del adaptador (°C)	299	303	300	300	304	243
Temperatura de la tubería (°C)	296	299	297	297	299	240
50 RPM						
Carga del motor (amps)	109	136	123	114	135	100
Presión de cabeza (bar)	52	83	65	61	84	52
(MPa)	5,2	8,3	6,5	6,1	8,4	5,2
Temperatura del adaptador (°C)	298	308	301	300	310	243
Temperatura de la tubería (°C)	295	302	297	297	303	241
150 RPM						
Carga del motor (amps)	202	202	210	194	233	157
Presión de cabeza (bar)	70	70	82	78	118	65
(MPa)	7,0	7,0	8,2	7,8	11,8	6,5
Temperatura del adaptador (°C)	301	301	310	306	327	243
Temperatura de la tubería (°C)	299	299	305	303	318	243
Salida a 50 rpm (kg/5 min)	7,26	6,93	7,31	7,16	6,76	7,71
Salida a 50 RPM (kg/h)	87	83	88	86	81	93
Salida específica 50 rpm (kg/h/rpm)	1,74	1,66	1,76	1,72	1,62	1,86
Consumo de energía espec. (kJ/kg)	383	501	429	406	510	331

# ES 2 339 331 T3

5	Estrechamiento a 25 rpm (cm)	11,5	9,3	13,6	9,1	8,9	15,5
	Estrechamiento a 50 rpm (cm)	9,1	8,8	12,7	7,3	8,1	15
	Estrechamiento a 100 rpm (cm)	6,8	8,5	10,9	5,8	7,7	12
10	Estrechamiento a 200 rpm (cm)	6	8,4	9,7	5,5	7,6	9
	Adelgaz. por estirado máximo (mpm)	502	264,5	506	298	249,5	> 600
15	Muestra de 15 g/m <sup>2</sup>						
	Velocidad de husillo (rpm)	26,5	27,8	26,9	27,3	29,2	25,7
20	Estrechamiento (cm)	5,8	7,9	9,3	5,4	7,4	12,3
	Carga del motor (amps)	70	98	85	79	102	71
25	Presión del fundido (bar) (MPa)	32	55	41	38	57	38
		3,2	5,5	4,1	3,8	5,7	3,8
30	Temperatura del fundido (°C)	298	302	300	300	304	244
	Muestra de 25 g/m <sup>2</sup>						
35	Velocidad de husillo (rpm)	44,2	46,4	44,8	45,5	48,6	42,9
	Estrechamiento (cm)	6,2	8	9,8	5,5	7,6	12
40	Carga del motor (amps)	102	125		106	127	90
	Pres. del fund. (bar) (MPa)	38	60	44	41	60	40
45		3,8	6,0	4,4	4,1	6,0	,40
	Temperatura del fundido (°C)	299	303	300	301	304	244
	Muestra de 50 g/m <sup>2</sup>						
50	Velocidad de husillo (rpm)	88,4	92,8	89,6	91	97,2	85,8
	Estrechamiento (cm)	7,7	8,2	10,6	6,2	8	11,6
55	Carga del motor (amps)	150	187	166	153	192	122
	Pres. del fund. (bar) (MPa)	46	75	51	48	81	44
60		4,6	7,5	5,1	4,8	8,1	4,4
	Temperatura del fundido (°C)	301	310	303	303	315	246

65

Tabla XIIa. Propiedades mecánicas para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>.

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	001 Papel	002 LD200 100 15	005 ECD330 80 15	008 ECD330 60 15	0011 ECD330 40 15	014 ECD330 20 15
Resistencia a la Tracción (lb) DM DT	49 29	49 27	48 28	46 30	46 27	48 28
Resistencia a la Tracción (psi) DM DT	15400 8700	13500 770	13400 8000	12700 8300	12900 7800	13200 8000
Energía de Rotura (pulg-lb) DM DT	3,9 2,5	3,3 2,4	3,3 2,5	2,9 2,8	2,6 2,3	3,0 2,4
Desgarro de Elmendorf (g) DM DT	60 70	80 90	90 100	110 120	120 140	190 210
Punción (capa arriba) Fuerza Pico (b) Energía de Rotura (pulg-lb) Punción (papel arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de Rotura (pulg-lb) Ensayo de Estallido Eficacia de revestim. (%)	10,6 1,1 10,3 1,2	10,8 1,8 10,9 1,3 94	11,8 1,5 12,5 1,4 86	10,2 1,7 11,1 1,4 98	10,6 1,8 11,6 1,4 74	11,0 1,9 11,7 1,4 61

Tabla XIIb. Propiedades mecánicas para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>.

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	020 Exact 3040 20 15	023 Dow 3010 15	026 Affinity PT1450 15	029 PT1450 20 15	032 Nova 61C 20 15	035 UL 02020 15
Resistencia a la Tracción (lb)						
DM	45	49	45	45	47	42
DT	26	28	25	24	26	27
Resistencia a la Tracción (psi)						
DM	12100	13100	11800	12000	12400	11000
DT	7200	7900	6700	6700	7300	7500
Energía de Rotura (pulg-lb)						
DM	2,3	3,6	2,3	2,4	3,2	1,8
DT	2,0	2,4	2,0	1,7	2,2	2,2
Desgarro de Elmendorf (g)						
DM	230	160	250	160	130	80
DT	220	210	280	210	150	120
Punción (capa arriba)						
Fuerza Pico (b)	11,2	12,1	10,4	11,9	11,0	11,2
Energía de Rotura (pulg-lb)	2,6	2,1	4,6	2,3	2,2	2,2
Punción (papel arriba)						
Fuerza Pico (lb)	11,1	12,0	11,4	11,9	11,9	11,0
Energía de Rotura (pulg-lb)	1,7	1,6	1,8	1,7	1,6	1,7
Ensayo de Estallido						
Eficacia de revestim. (%)	94	98	33	34	100	100

Tabla XIIIa. Propiedades mecánicas para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 25 g/m<sup>2</sup>.

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	003	006	009	012	015	018
	LD200 100 25	ECD330 80 25	ECD330 60 25	ECD330 40 25	ECD330 20 25	ECD330 0 25
Resistencia a la Tracción (lb) DM DT	49 30	50 28	50 28	45 29	47 26	47 28
Resistencia a la Tracción (psi) DM DT	12600 7600	12900 7300	12900 7400	11800 7500	11700 6800	10000 7400
Energía de Rotura (pulg-lb) DM DT	3,3 2,5	3,4 2,4	3,2 2,4	2,4 2,4	2,7 1,8	2,4 2,3
Desgarro de Elmendorf (g) DM DT	90 100	100 110	120 150	170 200	270 190	410 410
Punción (capa arriba) Fuerza Pico (b) Energía de Rotura (pulg-lb) Punción (papel arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de Rotura (pulg-lb)	13,3 1,6 12,4 1,5	12,1 2,3 11,6 1,3	11,0 2,4 12,9 1,5	11,5 2,3 12,2 1,7	12,5 2,5 12,7 1,7	12,4 3,5 11,8 2,5

Tabla XIIIb. Propiedades mecánicas para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 25 g/m<sup>2</sup>.

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	021 Exact 3040 20 25	024 Dow 3010 25	027 Affinity PT1450 25	030 PT1450 20 25	033 Nova 61C 20 25	036 UL 02020 25
Resistencia a la Tracción (lb) DM DT	47 25	47 28	46 26	44 24	45 24	46 24
Resistencia a la Tracción (psi) DM DT	11200 6100	11300 7300	11000 6400	10600 6000	10700 5900	10700 6000
Energía de Rotura (pulg-lb) DM DT	2,3 1,9	3,2 2,3	2,3 2,0	2,1 1,8	2,8 2,3	2,0 1,8
Desgarro de Elmendorf (g) DM DT	310 340	210 270	390 390	230 300	180 220	100 130
Punción (capa arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de Rotura (pulg-lb) Punción (papel arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de Rotura (pulg-lb)	12,1 3,2 11,5 2,2	11,9 2,6 11,7 2,0	11,4 7,9 11,3 4,0	9,6 10,0 12,6 2,1	10,7 2,6 13,9 1,8	10,9 2,6 10,4 1,7

Tabla XIVA. Propiedades mecánicas para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 50 g/m<sup>2</sup>.

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	004	007	010	013	016	019
	LD200 100 50	ECD330 80 50	ECD330 60 50	ECD330 40 50	ECD330 20 50	ECD330 0 50
Resistencia a la Tracción (lb) DM DT	47 30	49 30	51 26	50 31	47 29	47 31
Resistencia a la Tracción (psi) DM DT	9700 6200	9600 6200	10500 5500	9700 6400	8900 5900	8200 6500
Energía de Rotura (pulg-lb) DM DT	3,0 2,6	3,0 2,7	3,2 1,9	3,0 2,8	2,5 2,3	2,3 2,6
Desgarro de Elmendorf (g) DM DT	120 140	160 200	210 270	320 410	530 570	740 1280
Punción (capa arriba) Fuerza Pico (b) Energía de Rotura (pulg-lb) Punción (papel arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de Rotura (pulg-lb)	11,8 3,1 11,9 2,2	11,3 3,8 12,9 2,3	11,9 3,7 12,5 2,6	11,7 4,4 13,0 2,8	11,9 7,8 13,0 3,3	12,4 16,0 12,3 9,3

Tabla XIVb. Propiedades mecánicas para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 50 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	022 Exact 3040 20 50	025 Dow 3010 50	028 Affinity PT1450 50	031 PT1450 20 50	034 Nova 61C 20 50	037 UL 02020 50
Resistencia a la Tracción (lb) DM DT	47 29	49 29	47 27	47 28	47 27	46 26
Resistencia a la Tracción (psi) DM DT	9200 5800	9100 5700	8500 5300	8800 5600	8900 5500	8500 5200
Energía de Rotura (pulg-lb) DM DT	2,1 2,5	3,4 2,6	2,1 2,2	2,5 2,3	3,1 2,2	1,9 2,1
Desgarro de Elmendorf (g) DM DT	560 560	400 560	680 720	460 590	340 400	150 200
Punción (capa arriba) Fuerza Pico (b) Energía de Rotura (pulg-lb) Punción (papel arriba) Fuerza Pico (lb) Energía de rotura (pulg-lb)	12,7 5,6 12,6 3,3	12,4 4,4 12,7 3,1	13,1 40,6 12,4 24,2	12,6 21,4 13,4 9,1	12,9 4,3 13,3 4,4	11,2 6,7 12,5 2,6

Tabla XVa. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestimiento (g/m <sup>2</sup> )	002 LD200 100 15	005 ECD330 80 15	008 ECD330 60 15	011 ECD330 40 15	014 ECD330 20 15
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓					
90	0,02	0,02	0,03	0,02	0,2
95	0,39	1,96	3,66	4,16	3,27
100	4,97	5,06	5,51	5,04	5,20
105	5,74	6,12	6,49	5,56	5,76
110	4,88	6,52	7,76	6,62	6,59
115	4,61	5,98	6,20	7,26	7,19
120	4,12	4,92	5,95	6,72	7,77
125	3,31	4,16	4,34	5,06	5,88
130	2,67	3,30	3,56	3,70	4,45
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓					
85	0,14	0,21	0,16	0,53	0,16
90	0,95	0,97	1,68	1,15	0,67
95	1,61	0,90	1,61	1,17	1,06
100	2,18	1,09	2,60	1,40	1,36
105	2,20	2,40	3,43	1,93	2,02
110	2,60	2,48	3,36	2,71	2,61
115	2,28	2,87	3,09	3,18	2,84
120	2,40	2,46	3,07	3,05	2,83

Tabla XVb. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 15 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestimiento (g/m <sup>2</sup> )	020 Ex. 3040 20 15	023 Dow 3010 15	026 PT1450 15	029 PT1450 20 15	032 Nova 61C 20 15	035 UL02020 15
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓						
60						0,04
65						0,60
70						3,06
75						5,00
80	0,02		0,02	0,02		5,81
85	2,49		0,84	0,08		5,12
90	4,98	0,02	1,98	1,54		4,12
95	5,86	0,02	2,30	2,68		3,70
100	8,08	0,02	3,84	3,95	0,03	
105	8,81	4,60	5,14	5,23	0,03	
110	8,24	6,19	5,72	4,79	4,63	
115	6,70	6,74	5,89	4,34	6,80	
120	5,25	7,41	5,80	6,02	7,14	
125	3,66	7,51	4,48	3,39	6,03	
130		7,92	2,54		5,85	
135		7,62				
140		5,63				
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓						
60						0,13

5	1,29 2,14 2,29 2,41 2,66 2,50 2,54
10	0,13 0,22 0,54 1,67 3,66 3,38 3,98 3,38
15	
20	0,08 0,58 0,94 1,05 1,15 1,62
25	
30	0,35 0,83 0,91 0,93 1,13 1,32 1,65
35	0,18 0,38 0,40 1,62 2,06 3,04 3,22
40	
45	0,09 1,58 2,96 3,21 4,27 4,08
50	
55	
60	
65	65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130

Tabla XVIa. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 25 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestimiento (g/m <sup>2</sup> )	003 LD200 100 25	006 ECD330 80 25	009 ECD330 60 25	012 ECD330 40 25	015 ECD330 20 25	018 ECD330 0 25
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓						
80		0,07				
85		0,04				
90	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,10
95	0,10	2,71	3,60	4,72	5,45	5,86
100	4,02	6,49	7,26	6,21	6,10	8,00
105	5,96	7,85	7,69	7,25	7,12	8,42
110	5,41	7,29	8,99	8,40	7,84	10,32
115	5,00	6,19	7,05	8,82	10,02	10,19
120	4,53	5,58	6,97	7,53	7,84	8,50
125	4,18	4,84	5,99	6,21	6,72	7,59
130	3,61		4,84	4,92	5,96	7,42
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓						
85		0,15	0,13	0,13	0,14	0,32
90	0,71	1,47	1,66	1,35	1,77	3,26
95	0,98	1,41	2,64	1,73	2,40	4,97
100	1,68	2,10	3,04	2,31	2,69	5,63
105	3,05	2,90	3,75	3,31	3,10	4,94
110	3,44	3,56	3,80	4,15	3,79	5,66
115	3,26	3,45	4,14	3,59	4,29	
120	3,10	3,42	3,76	3,53	3,89	
125					3,65	
130					3,64	

Tabla XVIb. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 25 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	021 Ex. 3040 20 25	024 Dow 3010 25	027 PT1450 25	030 PT1450 20 25	033 Nova 61C 20 25	036 UL02020 25
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓						
60						0,07
65						2,46
70						4,53
75						6,02
80	0,02		0,03	0,02		5,64
85	2,73		1,66	0,27		5,13
90	7,30	0,02	3,58	2,53		4,61
95	9,32	0,02	4,58	4,41	0,02	4,13
100	10,36	0,02	5,42	5,39	0,23	
105	10,11	2,94	6,46	6,19	5,70	
110	8,69	6,50	6,38	7,26	7,11	
115	7,06	7,53	6,57	7,08	7,73	
120	6,07	8,14	6,35	6,72	6,29	
125	4,53	8,73	4,17	4,67	5,99	
130	3,80	9,18	3,77	3,99		
135		7,76				
140						
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓						
60						1,04

[illegible]

Tabla XVIIa. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para mezclas ECD-330/LDPE a pesos de revestimiento de 50 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	004 LD200 100 50	007 ECD330 80 50	010 ECD330 60 50	013 ECD330 40 50	016 ECD330 20 50	019 ECD330 0 50
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓						
85						
90	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
95	0,02	0,57	1,56	0,47	4,92	5,53
100	2,34	3,82	5,66	6,40	7,59	8,58
105	4,19	6,11	8,67	8,72	9,02	10,41
110	3,96	8,62	10,20	10,26	10,46	10,66
115	3,76	7,24	7,54	9,42	10,50	10,55
120	3,85	6,53	7,21	8,36	9,17	10,21
125	3,74	5,96	6,40	7,78	8,62	8,79
130	3,62	5,67	6,36	6,82	7,27	6,78
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓						
85						0,08
90	0,19	0,08	0,11	0,08	0,18	0,91
95	1,09	1,71	0,24	2,36	2,61	4,50
100	2,04	2,54	2,08	4,41	3,82	5,22
105	3,55	3,89	3,01	3,89	4,46	6,13
110	4,46	5,14	4,33	4,52	4,40	6,26
115	5,34	5,85	4,96	6,53	4,84	7,03
120	5,63	5,86	6,55	6,32	5,45	7,34
125	4,31	4,85	5,96	5,30	6,34	

Tabla XVIIb. Datos de pegajosidad en caliente y sellado por calor para resinas competitivas a pesos de revestimiento de 50 g/m<sup>2</sup>

Libro de notas 22249-043- Resina % de LDPE Peso del revestim. (g/m <sup>2</sup> )	022 Exact 3040 20 50	025 Dow 3010 50	028 PT1450 50	031 PT1450 20 50	034 Nova 61C 20 50	037 UL02020 50
Pegajosidad en caliente (N) → Temp. (°C) ↓						
60						0,037
65						2,058
70						3,646
75						5,256
80	0,018		0,025			6,67
85	3,697		2,384			6,73
90	8,344	0,024	3,582	0,793		5,882
95	10,521	0,025	4,957	4,253	0,025	5,569
100	10,344	0,022	6,224	4,809	0,025	
105	9,931	2,714	7,906	7,726	0,025	
110	9,011	5,772	7,942	8,934	3,275	
115	7,795	8,005	7,443	8,524	5,517	
120	6,96	9,767	6,806	7,703	7,272	
125	6,47	10,693	6,42	6,483	7,835	
130	6,028	10,703			6,694	
135		8,18			5,232	
140		6,802				
Sellado por calor (lb) → Temp. (°C) ↓						
60						0,64

[illegible]

## ES 2 339 331 T3

Adicionalmente, la Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ESCR) puede ser importante para con- tener productos grasos, detergentes, u otros productos químicos similarmente agresivos. En general, los polímeros lineales muestran una alta ESCR en relación a los polímeros de revestimiento convencionales. Adicionalmente, la ESCR es mejorada reduciendo la cristalinidad del polímero de revestimiento. A menos que 60% de adición de LDPE, el mVLDPE de 0,912 de densidad produjo resultados de ESCR mayores que 1000 horas.

TABLA XVIII

*Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ASTM D-1693, F50, horas)*

% de LD-200	ECD-137	ECD-330
0	600,000	> 1000
25	410,000	> 1000
30	120,000	> 1000
40	96,000	> 1000
60	135,000	190,000
75	68,000	43,000
100	90,000	90,000

En el uso en las aplicaciones de revestimiento por extrusión, se cree que las mezclas LDPE/mVLDPE muestran todas o alguna de las siguientes ventajas sobre los materiales de la técnica anterior: propiedades mecánicas mejoradas en relación a LDPE y LLDPE; rendimiento de sellado mejorado en relación a LDPE y LLDPE; procesabilidad al menos equivalente al LLDPE; mejor adhesión a polipropileno en relación a LDPE o LLDPE, eliminando o reduciendo así la necesidad de capas de unión adhesivas; rendimiento de sellado mejorado en relación a LDPE cuando se usa como un componente minoritario; potencialmente puede ser revestido en productos más finos que el LDPE o LLDPE, debido a la integridad adicional añadida por el VLDPE; y mejores propiedades organolépticas que el LLDPE, y al menos equivalentes o mejores que el LDPE.

### Ejemplo 9

Se prepararon películas monocapa usando bien un VLDPE o bien una mezcla inventiva de un VLDPE y un LDPE. La muestra 1 comprendió un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa. La muestra 2 comprendió una mezcla de 90% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD200.48, densidad 0,915, índice de fluidez 7,5 g/10 min). La muestra 3 comprendió una mezcla de 80% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 20% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD200.48, densidad 0,915, índice de fluidez 7,5 g/10 min). La muestra 4 comprendió una mezcla de 90% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD140.09, densidad 0,919, índice de fluidez 0,75 g/10 min). La muestra 5 comprendió una mezcla de 80% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 20% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD140.09, densidad 0,915, índice de fluidez 0,75 g/10 min). La tabla XIX muestra las propiedades de las películas monocapa.

# ES 2 339 331 T3

TABLA XIX

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
mVLDPE, %	100% (ECD-321)	90% (ECD-321)	80% (ECD-321)	90% (ECD-321)	80% (ECD-321)
LDPE, %	0%	10% (LD200.48)	20% (LD200.48)	10% (LD140.09)	20% (LD140.09)
Procesamiento:					
Temp. del fundido, °C	196	194	193	194	194
Presión de cabeza, MPa	24,3	23,5	22,4	24,8	25,2
Caballos de vapor del extrusor	13,6	12,8	11,6	12,5	12,8
Carga de motor del extrusor, %	55,4	50	45,4	50,8	49,9
Tasa de producción, kg/h	70,3	70,8	70,3	69,9	71,2
Propiedades de película					
Tracción a la deformación, MPa					
DM	7,4	8,8	10,2	9,2	10,6
DT	7,4	9,2	9,2	9,4	10,1
a 200% DM	13,2	16,7	21,6	20,5	26,3
Tracción última, MPa					
DM	77,4	68,8	60,7	70,6	66,5
DT	63,4	61,6	57,9	63,3	61,1
Elongación a la rotura, %					
DM	474	503	487	493	462
DT	617	626	636	622	643
Módulo secante 1%, MPa					
DM	174	217	238	240	265
DT	190	272	312	311	335
Desgarro de Elmendorf, g/mil					
DM	202	133	73	107	48
DT	396	499	649	637	567
Caída de Dardo, g/mil (método A)	623	765	379	767	266
Calibre, mil (media)	1,24	1,29	1,29	1,26	1,30
Turbidez, %	7,7	2,4	6,6	2,0	2,8
Brillo a 45 grados	58	84	63	86	83
Punción					
Fuerza Pico, lb/mil	11,55	9,92	10,59	11,00	10,00
Energía de rotura, pul-lb/mil	40,40	30,94	30,88	30,89	23,25
Energía Total, ft/lb					
Temp. Ambiente -34°C	> Capac. 3,01	> Capacid. 1,62	2,31 1,74	> Capacid. 1,48	2,19 1,82
Encogimiento, %					
DM	42	66	74	74	82
DT	-4	-18	-17	-17	-17

## ES 2 339 331 T3

### Ejemplo 10

Se prepararon películas monocapa usando bien un VLDPE inventivo, un VLDPE convencional, una mezcla de un VLDPE inventivo y un LDPE, o bien una mezcla de VLDPE convencional y un LDPE. La muestra 6 comprendió un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa. La muestra 7 comprendió una mezcla inventiva de 90% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD200.48, densidad 0,915, índice de fluidez 7,5 g/10 min). La muestra 8 comprendió una mezcla inventiva de 90% en peso de un m-VLDPE (EXCEED™ 321, densidad 0,912 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización gaseosa y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD140.09, densidad 0,919, índice de fluidez 0,75 g/10 min). La muestra 9 (comparativa) comprendió una mezcla de 90% en peso de un VLDPE (Dow Attane 4201, densidad 0,9132 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización en disolución y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD200.48, densidad 0,915, índice de fluidez 7,5 g/10 min). La muestra 10 (comparativa) comprendió una mezcla de 90% en peso de un VLDPE (Dow Attane 4201, densidad 0,9132 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización en disolución y 10% en peso de un polietileno de baja densidad (ExxonMobil LD140.09, densidad 0,919, índice de fluidez 0,75 g/10 min). La muestra 11 (comparativa) comprendió un VLDPE (Dow Attane 4201, densidad 0,9132 g/cm<sup>3</sup>) preparado en un procedimiento de polimerización en disolución.

La Tabla XX muestra las propiedades de turbidez y brillo de las películas monocapa. Las Muestras 7 y 8 mostraron que las mezclas inventivas que comprendían un VLDPE y un LDPE tuvieron propiedades ópticas más transparentes (es decir, turbidez más baja y brillo más alto) que las mezclas que comprendían un VLDPE convencional y un LDPE de las Muestras 9 y 10.

TABLA XX

	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9 comparativa	Muestra 10 comparativa	Muestra 11 comparativa
VLDPE, %	100% (ECD-321)	90% (ECD-321)	90% (ECD-321)	90% (Attane-4201)	90% (Attane-4201)	100% (Attane-4201)
LDPE, %	0%	10% (LD200.48)	10% (LD140.09)	10% (LD200.48)	10% (LD140.09)	0%
Turbidez, %	7,7	2,4	2,0	> 4	> 2,5	6,9
Brillo, 45 grados	58	84	86	< 80	< 84	70
Calibre, med., mil	1,24	1,29	1,26	diana 1,25	diana 1,25	1,25

### Ejemplo 11

(Comparativo)

Se realizaron ensayos de pelado para determinar la adhesión de los revestimientos de 50 g/m<sup>2</sup> al sustrato de OPP/aluminio (revestimientos de polietileno sobre el lado OPP del sustrato). Se cortaron especímenes de quince (15) mm de ancho en la dirección de la máquina de las muestras. El revestimiento de polietileno fue pelado manualmente del sustrato para permitir que el revestimiento y el sustrato fueran sujetados con abrazaderas en horquillas opuestas de un medidor de la tracción. Las horquillas son separadas a una velocidad de 100 mm/minuto y se mide la fuerza para deslaminar. La Tabla XXI muestra los resultados del ensayo de pelado. Sólo las muestras de LD200, Dow 3010 y LD261 pudieron ser peladas del OPP. Las otras resinas no pudieron ser peladas sin desgarrar el sustrato o causar deslaminación entre las capas de OPP y aluminio. Las resinas catalizadas por catalizadores de sitio único, ECD-330, Exact-3040 y Affinity PT1450, tuvieron todas mejor adhesión al OPP que el LDPE, LLDPE o EVA convencionales. Es interesante hacer notar que el LLDPE Nova Sclair 61C también tuvo una buena adhesión al OPP. Una explicación posible es una oxidación excesiva en el producto Nova debido a temperaturas de extrusión muy altas, 332°C, que podrían haber dado como resultado una buena adhesión.

# ES 2 339 331 T3

TABLA XXI

	Resultados del Pelado (N/15 mm)
m-VLDPE (ECD-330)	no mensurable
LDPE (ExxonMobil LD200)	0,40 (1 muestra, todas las demás se separaron fácilmente)
LLDPE (Dow 3010)	0,47 (media de 4 muestras)
LEVA (ExxonMobil LD261)	0,06 (media de 4 muestras)
Plastómero (ExxonMobil Exact 3040)	no mensurable
Plastómero Dow Affinity PT1450	no mensurable
LLDPE (Nova Sclair 61C LLDPE)	no mensurable

REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de polímeros, que comprende:

- (i) de 1 a 99% en peso de un copolímero de muy baja densidad derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina  $C_3$ - $C_{20}$  (un "VLDPE"), teniendo dicho copolímero:
  - a) un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso;
  - b) una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>;
  - c) un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%;
  - d) una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3.
  - d) una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y
  - f) una distribución de la composición bimodal; y
- (ii) de 1 a 99% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad (un "LDPE") que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

2. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un índice de fluidez determinado según ASTM D-1238-95 de 6 a 15 dg/min.

3. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene un índice de fluidez de 9 a 12 dg/min.

4. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que el copolímero es un polímero lineal.

5. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende 5 a 95% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

6. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que la mezcla comprende 5 a 35% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

7. La composición de mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en la que el copolímero es un copolímero de etileno y una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{12}$ .

8. Una película monocapa que comprende una composición de mezcla de polímeros, comprendiendo la composición de mezcla de polímeros:

- (i) un copolímero de muy baja densidad derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina  $C_3$ - $C_{20}$  (un "VLDPE"), teniendo dicho copolímero:
  - a) un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso;
  - b) una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>;
  - c) un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%;
  - d) una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3.
  - e) una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y
  - f) una distribución de la composición bimodal; y
- (ii) un polímero de polietileno de baja densidad (un "LDPE") que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

9. La película monocapa de la reivindicación 8, en la que el copolímero tiene un índice de fluidez de 5 dg/min o menos.

## ES 2 339 331 T3

10. La película monocapa de la reivindicación 8, en la que el copolímero es un polímero lineal.

11. La película monocapa de la reivindicación 8, en la que la composición de mezcla comprende de 5 a 95% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

12. La película monocapa de la reivindicación 8, en la que la composición de mezcla comprende de 5 a 35% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

13. La película monocapa de la reivindicación 8, en la que el copolímero es un copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>.

14. La película monocapa de la reivindicación 8, en donde la película monocapa es una película colada.

15. La película monocapa de la reivindicación 8, en donde la película monocapa es una película soplada.

16. Una película multicapas que comprende una primera capa y una segunda capa, comprendiendo al menos una de las capas una composición de mezcla de polímeros, comprendiendo la composición de mezcla de polímeros:

(i) un copolímero de muy baja densidad derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> (un "VLDPE"), teniendo dicho copolímero:

a) un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso;

b) una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>;

c) un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%;

d) una distribución de pesos moleculares Mw/Mn de 2 a 3.

e) una distribución de pesos moleculares Mz/Mw menor que 2, y

f) una distribución de la composición bimodal; y

(ii) un polímero LDPE que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

17. La película multicapas de la reivindicación 16, en la que el copolímero tiene un índice de fluidez de 5 dg/min o menos.

18. La película multicapas de la reivindicación 16, en la que el copolímero es un polímero lineal.

19. La película multicapas de la reivindicación 16, en la que la composición de mezcla comprende de 5 a 95% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

20. La película multicapas de la reivindicación 16, en la que la composición de mezcla comprende de 5 a 35% en peso del polímero de polietileno de baja densidad, en base al peso total combinado del polímero de polietileno de baja densidad y el copolímero.

21. La película multicapas de la reivindicación 16, en la que el copolímero es un copolímero de etileno y una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>.

22. La película multicapas de la reivindicación 16, en donde la película multicapas es una película colada.

23. La película multicapas de la reivindicación 16, en donde la película multicapas es una película soplada.

24. Un artículo que comprende un sustrato y una película dispuesta sobre el sustrato, comprendiendo la película una mezcla de polímeros, comprendiendo la mezcla de polímeros:

a) de 1 a 99% en peso de un copolímero de muy baja densidad derivado de etileno y uno o más comonómeros de alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> (un "VLDPE"), teniendo el copolímero:

i) un contenido de comonómero de 5 a 15% en peso;

ii) una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>;

## ES 2 339 331 T3

iii) un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 55% a 70%;

iv) una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 2 a 3.

5 v) una distribución de pesos moleculares  $M_z/M_w$  menor que 2, y

vi) una distribución de la composición bimodal; y

10 b) de 1 a 99% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad (un “LDPE”) que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>,

en donde la suma de (a) y (b) es 100%.

15 25. Una composición de mezcla de polímeros, que comprende:

a) un polímero de polietileno lineal de muy baja densidad (un “VLDPE”) catalizado por metaloceno, que tiene:

20 i) una densidad de 0,900 a 0,915 g/cm<sup>3</sup>;

ii) un índice de amplitud de distribución de la composición en el intervalo de 50% a 85% en peso;

25 iii) una distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$  de 2 a 3, y

iv) una distribución de pesos moleculares  $M_z/M_w$  menor que 2,

v) una distribución de la composición bimodal; y

30 b) un polímero de polietileno de baja densidad (un “LDPE”) que tiene una densidad de 0,916 a 0,928 g/cm<sup>3</sup>.

35

40

45

50

55

60

65