

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 886 190**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 23/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/04</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/18</b>	(2006.01)
<b>B32B 5/32</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2018 PCT/EP2018/080341**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19086710**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2018 E 18800885 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3707204**

54 Título: **Artículo de espuma de polietileno**

30 Prioridad:

**06.11.2017 CN 201711075690**

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

**16.12.2021**

73 Titular/es:

**ABU DHABI POLYMERS COMPANY LIMITED  
(BOROUGE) L.L.C. (50.0%)  
Sheikh Khalifa Energy Complex Borouge Tower  
Corniche Road P.O.Box 6925  
Abu Dhabi, AE y  
BOREALIS AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VAN HOUCKE, DANIEL;  
ANTONY, NISHA;  
SINGH, RAGHVENDRA;  
SIONG, CHEE;  
MALMROS, PETER;  
TIONG KHOON, ONG;  
DUAN, XINRONG y  
ZHOU, XIN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 886 190 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

Artículo de espuma de polietileno

5 Esta invención se refiere a un artículo de espuma de polietileno, tal como una película o lámina de espuma. En particular, la invención se refiere al uso de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) multimodal de distribución amplia de peso molecular, en combinación con un polietileno de baja densidad (LDPE), para preparar un artículo de espuma, tal como una película o lámina de espuma o una capa de espuma de una película de lámina. Esta combinación de polímeros conduce a un artículo de espuma con propiedades deseables.

10 Antecedentes

La producción de espuma es una tecnología conocida que fue implementada primero en moldeo, donde el espesor de los objetos es suficientemente alto para permitir que ocurra la formación de espuma. La formación de espuma es una alternativa interesante para el fabricante de polímeros dado que los artículos de espuma pueden habilitar una reducción de costes, reducción de peso, mejora en el aislamiento, ciclos de inyección más cortos y otras ventajas.

20 La espuma de polietileno puede ser fabricada mediante extrusión de un polietileno fundido junto con un agente espumante. El agente espumante puede ser un gas o un producto que se descompondrá a una temperatura dada, liberando un gas. A una temperatura suficientemente alta y bajo presión, el agente espumante se disolverá en el polímero fundido y se dispersará. A la salida del troquel, cuando cae la presión, la incompatibilidad del gas en el polímero creará burbujas que son denominadas celdas. A medida que el polímero se enfría hasta su fase sólida, se limita el crecimiento de las celdas.

25 Durante la formación de espuma, se originan células y crecen hasta un tamaño determinado por el equilibrio de la presión del propelente frente a la fuerza de contención del polímero fundido, formando así una estructura polimérica celular.

30 La formación de espuma ha sido usada también en la fabricación de películas de poliolefina. Esto permite una disminución en la densidad de la película y por ello permite el uso de menos plástico para una solución dada de empaque. Sin embargo, en el contexto de la preparación de la película la formación de espuma es más desafiante, que el moldeo, dado que no hay molde que contenga el producto fundido extrudido y asegure una superficie suave. El uso de un molde ayuda a mantener una superficie del artículo suave, independientemente de la presencia de burbujas en el polímero.

35 En aplicaciones de película y lámina, la formación de espuma ha encarado muchas dificultades asociadas a la superficie rugosa que se forma. Éste es frecuentemente llamado un efecto de "piel de naranja". Este es un problema particular en soluciones de empaque donde se requiere la impresión de la película, dado que conduce a imágenes o textos no claros.

40 Un problema adicional de las películas y láminas de espuma es que los espesores más pequeños, comparados con el moldeo, conducen a una seria caída de las propiedades mecánicas. La facilidad de procesamiento es también un desafío. Frecuentemente, las películas de espuma convencionales no tienen apariencia y propiedades mecánicas suficientemente buenas, para encontrar su lugar en el mercado.

45 Respecto a la formación de espuma en sí misma, la dispersión de las celdas y el tamaño de las celdas son importantes para limitar los inconvenientes mencionados anteriormente. Una distribución uniforme de celdas y un tamaño bajo por celda, pueden reducir el efecto de piel de naranja y minimizar la reducción de las propiedades mecánicas. El control de estos parámetros dependerá de varias características, incluyendo el(los) polímero(s) que contiene(n) el agente espumante, el agente espumante en sí mismo y las condiciones de procesamiento.

50 A la fecha, muchos productos de espuma de polietileno han fallado en el suministro de los requerimientos mínimos para el mercado de empaques.

55 Con objeto de que un proceso de formación de espuma conduzca a artículos valiosos, tales como láminas y películas, se requiere que las burbujas de polímero que se forman durante el proceso de formación de espuma sean elásticas y también de tamaño limitado. Por ello, será claro que se requiere un polímero con excelente fuerza en estado fundido, para permitir la formación de burbujas elásticas que puedan adoptar una distribución uniforme de tamaño.

60 El documento WO2014202605A1 se refiere a una película de espuma que comprende espuma de polietileno. La película de espuma de varias capas comprende una capa núcleo, que comprende una mezcla de LLDPE y LDPE. Estas películas de espuma exhiben una estructura de superficie con una baja rugosidad superficial.

65 El documento WO2005007729A1 se refiere a láminas delgadas de espuma de polietileno. Las mezclas particulares de LLDPE y LDPE junto con las condiciones específicas de fabricación usadas en el documento WO2005007729A1 suministran láminas de espuma de bajo calibre con buena MD (dirección de máquina) y propiedades de desgarre.

El documento US4738810 se refiere a películas preparadas a partir de LLDPE y opcionalmente LDPE. Estas películas son preparadas usando un agente de entrecruzamiento químico y tienen densidades más bajas que las espumas preparadas solamente a partir de polietileno de baja densidad.

5

#### Resumen de la invención

Los actuales inventores han hallado ahora que la combinación de un polietileno lineal de baja densidad multimodal (LLDPE) con distribución amplia de peso molecular, con un polietileno de baja densidad (LDPE) puede suministrar una composición ideal para la producción de espuma.

10

La composición de LLDPE multimodal/LDPE suministra fortaleza en estado fundido y elasticidad, de modo que la composición puede ser transformada en espuma sin rupturas, para formar una lámina o película de espuma. La composición permite la formación de celdas con estructura homogénea y los artículos de espuma, tales como las láminas y películas de espuma de la invención, tienen suficientes propiedades mecánicas para el mercado de empaque en espuma. Además, la procesabilidad de la composición del polímero de la invención es excelente durante el proceso de producción de la espuma.

15

Sin el deseo de estar limitados por la teoría, se cree que la mezcla de LLDPE multimodal de amplio peso molecular con LDPE tiene un efecto sinérgico en la estructura de la celda y la calidad de la espuma. Mientras los ejemplos se concentran en el uso agentes espumantes químicos, se visualiza que los resultados se extenderán a otras tecnologías de producción de espuma, tales como la producción física de espuma (con agentes espumantes gaseosos).

20

Vista así desde un aspecto, la invención suministra una composición del polímero que comprende de 35 a 89.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal (LLDPE) que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10, de 10 a 50 % en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE); y de 0.1 a 15.0 % en peso de componente de agente espumante, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.

25

La invención también suministra una composición del polímero que comprende:

30

(I) una primera composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10; y de 10 a 50 % en peso de un LDPE, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero; y  
(II) de 0.1 a 15.0 % en peso de un componente de agente espumante basado en el peso de la primera composición.

35

En una realización preferida de la invención, los polímeros de la composición del polímero son seleccionados de dicho LLDPE multimodal y LDPE. Es decir, se prefiere que el LLDPE multimodal y LDPE sean los únicos componentes poliméricos presentes en la composición del polímero.

40

Opcionalmente, y preferiblemente, la composición del polímero puede comprender aditivos, típicamente aditivos convencionales, usados en cantidades convencionales. Los aditivos pueden formar de 0 a 10 % en peso de la composición del polímero, tales como 0 a 5 % en peso, preferiblemente 0.01 a 5% en peso. Algunos de los aditivos opcionales pueden estar en forma de concentrados bien conocidos y pueden ser llevados sobre un vehículo polimérico. Un vehículo polimérico está excluido de la definición anterior de componentes poliméricos, pero forma parte del paquete de aditivos.

45

Vista desde otro aspecto, la invención suministra un artículo de espuma. En particular, la invención suministra un artículo de espuma que comprende, tal como consiste en, una composición del polímero que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10, de 10 a 50 % en peso de un LDPE y de 0 a 10 % en peso de aditivos opcionales, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.

50

Vista desde otro aspecto, la invención suministra un elemento con capa de espuma que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10, y de 10 a 50 % en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE). Pueden estar presentes también aditivos opcionales, en una cantidad de 0 a 10 % en peso, como se definió anteriormente.

55

El elemento de capa de espuma puede ser una película o lámina de una capa de espuma, o una o más capa(s) de espuma de una película de varias capas o una lámina de varias capas.

60

Vista desde otro aspecto, la invención suministra una película o lámina de espuma de una capa que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE. También pueden estar presentes aditivos opcionales en una cantidad de 0 a 10 % en peso, como se definió anteriormente.

65

5 Vista desde otro aspecto, la invención suministra película o lámina de varias capas, en donde por lo menos una capa de dicha película o lámina es de espuma y en donde la capa de espuma comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE. También pueden estar presentes aditivos opcionales en una cantidad de 0 a 10 % en peso, como se definió anteriormente.

10 Como ya se mencionó anteriormente, cualquier composición del polímero, artículo, elemento, película o lámina de la invención puede comprender aditivos convencionales del polímero, adicionalmente al componente del agente espumante. Opcionalmente, el componente de agente espumante y algunos o todos aquellos aditivos pueden ser llevados sobre un medio de soporte (es decir, un vehículo), que puede ser un polímero como bien se conoce en la técnica. Cualesquier polímeros vehículo opcionales de tales aditivos no están incluidos en el cálculo de la cantidad de % en peso del LLDPE multimodal o LDPE, pero son mirados como parte del paquete de aditivos presente.

15 Vista alternativamente, la invención suministra películas o láminas de varias capas, en donde por lo menos una capa de dicha película o lámina es de espuma y en donde la capa de espuma consiste en una composición del polímero que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.

20 En una realización alternativa, la invención suministra una película o lámina de espuma de una capa, que consiste en una composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.

25 Vista desde otro aspecto, la invención suministra un proceso para la manufactura de un artículo de espuma que comprende:

30 Suministro de una primera composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la primera composición del polímero;  
 adición a dicha primera composición de 0.1 a 15 % en peso de un componente de agente espumante sobre la base del peso de la primera composición, para formar una segunda composición;  
 procesamiento de la segunda composición mediante paso de la segunda composición a través de un extrusor y un troquel, para formar un artículo de espuma.

35 Vista desde otro aspecto, la invención suministra un proceso para la manufactura de un elemento de capa de espuma, que comprende:

40 Suministro de una primera composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10, y de 10 a 50 % en peso de un LDPE;  
 adición a dicha primera composición de 0.1 a 15 % en peso de un componente de agente espumante, sobre la base del peso de la primera composición, para formar una segunda composición;  
 procesamiento de la segunda composición mediante paso de la segunda composición a través de un extrusor y un troquel, para formar un elemento de capa de espuma.

45 Vista desde otro aspecto, la invención suministra un proceso para la manufactura de una película o lámina de espuma, que comprende:

50 Suministro de una primera composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10, y de 10 a 50 % en peso de un LDPE;  
 adición a dicha primera composición de 0.1 a 15 % en peso de un componente de agente espumante sobre la base del peso de la primera composición, para formar una segunda composición;  
 55 procesamiento de la segunda composición mediante paso de la segunda composición a través de un extrusor y un troquel para formar una lámina o película de espuma.

#### Descripción detallada de la invención

60 La presente invención se refiere a la formación de un artículo de espuma, preferiblemente una película o lámina de espuma que comprende una mezcla de espuma de LLDPE multimodal y LDPE. Las películas de la invención son preferiblemente películas sopladas, manufacturadas usando las técnicas convencionales de soplado de películas. Se produce una capa de espuma de un artículo de espuma, en presencia de un agente espumante con objeto de introducir gas dentro del polímero fundido extrudido y con ello celdas dentro del artículo final de espuma. Los artículos de espuma tendrán una menor densidad que el correspondiente artículo que no es de espuma. La disminución en la densidad está idealmente en por lo menos 50 kg/m<sup>3</sup>, tal como por lo menos 100 kg/m<sup>3</sup>.

Mientras la invención será descrita primariamente en relación con películas, se notará que las realizaciones preferidas abajo también aplican a los aspectos de lámina de la invención o artículos en general.

## 5 LLDPE multimodal

Los artículos o la composición del polímero de la invención comprenden un LLDPE multimodal. El término "multimodal" indica, si no se especifica de otro modo, multimodalidad respecto a la distribución del peso molecular e incluye polímeros bimodales.

10 Usualmente, un polietileno que comprende por lo menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidas bajo diferentes condiciones de polimerización dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio ponderado) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, es denominado como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones del polímero presentes en el polímero. Así, por ejemplo, polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consiste en dos fracciones. La forma de la curva de distribución de peso molecular es decir, la apariencia de la gráfica de la fracción del peso del polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o por lo menos estará claramente ampliada en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si un polímero es producido en un proceso secuencial de varias etapas, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones para cada reactor, las fracciones del polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y promedio ponderado de peso molecular. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de tal polímero, se superponen las curvas individuales de estas fracciones, dentro de la curva de distribución de peso molecular para el producto del polímero resultante total, dando usualmente una curva con dos o más máximos distintos.

25 En cualquier LLDPE multimodal, hay por definición un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de mayor peso molecular (HMW). El componente LMW tiene un menor peso molecular que el de mayor peso molecular. Típicamente, la diferencia es por lo menos 5000 g/mol. Sin embargo, la diferencia en Mw es observada más fácilmente a través de un análisis de los componentes de MFR.

30 En un LLDPE multimodal de uso en esta invención, por lo menos uno de los componentes de LMW y HMW es un copolímero de etileno. Preferiblemente, por lo menos el componente de HMW es un copolímero de etileno. También es posible que el componente de menor peso molecular (LMW) sea un copolímero de etileno. Alternativamente, si uno de los componentes es un homopolímero, entonces el LMW es preferiblemente el homopolímero. Se prefiere especialmente una combinación de un homopolímero LMW y un copolímero de etileno HMW.

35 El LLDPE multimodal puede comprender hasta 5.0 % en peso de un prepolímero bien conocido de polietileno (obtenible de un paso de prepolimerización como es bien conocido en la técnica). En el caso de tal prepolímero, el componente de prepolímero está comprendido en uno de los componentes LMW y HMW, preferiblemente el componente LMW como se definió anteriormente.

40 El término "copolímero de etileno" es usado en ese contexto para incluir los polímeros que comprenden unidades de repetición que se derivan de etileno y por lo menos otro monómero de alfa olefina C<sub>3-12</sub>. Obviamente, el etileno forma la unidad de monómero mayormente presente. Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un comonómero individual o son terpolímeros y comprenden dos o tres comonómeros. Preferiblemente, en el LLDPE multimodal de la invención está presente un comonómero.

El LLDPE multimodal puede tener una densidad de 905 a 940 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo 915-935 kg/m<sup>3</sup>.

50 El índice de fluidez, MFR<sub>2</sub> del LLDPE multimodal está preferiblemente en el intervalo 0.01 a 20 g/10 min, por ejemplo 0.05 a 10 g/10 min, preferiblemente 0.1 a 6.0 g/10 min.

El MFR<sub>21</sub> del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo 5 a 500, preferiblemente 10 a 200 g/10 min. El Mw del LLDPE multimodal puede estar en el intervalo 100,000 a 300,000, preferiblemente 150,000 a 270,000.

55 Es un rasgo importante que el LLDPE multimodal de la invención tiene una distribución amplia de peso molecular. Esto puede ser mostrado por el elevado valor MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub> o un elevado Mw/Mn.

60 El MFR<sub>21</sub>/MFR<sub>2</sub> del LLDPE multimodal es preferiblemente 50 a 200, tal como 60 a 150, especialmente 70 a 120. Este elevado valor refleja el ancho de la distribución del peso molecular.

65 El Mw/Mn del LLDPE multimodal es preferiblemente de 10 o más, tal como 10 a 50, especialmente el Mw/Mn del LLDPE puede estar en el intervalo 10 a 30, preferiblemente 10 a 25. Se prevé que el uso de un LLDPE multimodal de amplia distribución de peso molecular suministre resistencia en estado fundido y capacidad de elasticidad adicionales durante el proceso de formación de espuma, de modo que pueda formarse un artículo de espuma, tal como una película o lámina de espuma, con una estructura de celda bien dispersa, de tamaño limitado de celda y que contiene

muchas celdas cerradas. La combinación del LLDPE multimodal con amplio Mw/Mn y el LDPE tiene un efecto sinérgico que conduce a mejorada estructura de celda después de la formación de la espuma, por ejemplo estructura homogénea de celda.

5 En la capa de espuma de la invención, la longitud de las celdas es preferiblemente 200 a 1500 micrómetros, preferiblemente 200 a 1000 micrómetros. La relación longitud/ancho de las celdas puede fluctuar entre 1 y 10, y puede ser ajustada parcialmente mediante los parámetros del proceso, como velocidad y relación de soplado. Las relaciones preferidas de longitud/ancho estarían entre 1.5 y 5.

10 El espesor de las celdas no excederá el espesor de la capa de espuma y será generalmente menor que las otras 2 dimensiones. En promedio, las 3 dimensiones de las celdas, dependerán principalmente de la composición de la capa de espuma, incluyendo el agente espumante seleccionado en sí mismo, y las condiciones de procesamiento.

15 El LLDPE multimodal puede estar formado por etileno junto con por lo menos un comonómero de alfa olefina C<sub>3-12</sub>, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el LLDPE multimodal es un copolímero binario, es decir, el polímero contiene etileno y un comonómero o un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos o tres comonómeros. Preferiblemente, el LLDPE multimodal comprende un copolímero de etileno hexeno, copolímero de etileno octeno o copolímero de etileno buteno, especialmente un copolímero de etileno buteno. La cantidad de comonómero presente en el LLDPE multimodal es preferiblemente 0.5 a 12 % molar, por ejemplo 2 a 10 % molar, especialmente 4 a 8 % molar.

20 De modo alternativo, el contenido de comonómero presente en el LLDPE multimodal puede ser 1.5 a 10 % en peso, especialmente 2 a 8 % en peso. El contenido de comonómero puede ser determinado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C cuantitativa después de asignación básica (J. Randall JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 201-317 (1989).

25 Como se declaró anteriormente, un LLDPE multimodal comprende por lo menos un componente LMW y un componente HMW.

30 El componente LMW del LLDPE multimodal tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de por lo menos 50, preferiblemente 50 a 3000 g/10 min, más preferiblemente 100 a 500 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debería variar preferiblemente de 20,000 a 50,000, por ejemplo 25,000 a 40,000.

35 La densidad del componente de menor peso molecular puede variar de 930 a 980 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo de 940 a 970 kg/m<sup>3</sup>. Más preferiblemente de 945 a 955 kg/m<sup>3</sup> en el caso de copolímero y de 940 a 975 kg/m<sup>3</sup>, especialmente de 960 a 972 kg/m<sup>3</sup> en el caso de homopolímero.

40 El componente de menor peso molecular preferiblemente forma de 30 a 70 % en peso, por ejemplo 40 a 60% en peso del LLDPE multimodal, formando el componente de mayor peso molecular de 70 a 30 % en peso, por ejemplo 40 a 60% en peso.

El componente de mayor peso molecular tiene un menor MFR<sub>2</sub> y una densidad menor que el componente de menor peso molecular.

45 El componente de mayor peso molecular tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> menor de 1.0 g/10 min, preferiblemente menor de 0.5 g/10 min, especialmente menor de 0.2 g/10 min. Puede tener una densidad menor de 915 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo menor de 910 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente menor de 905 kg/m<sup>3</sup>. El Mw del componente de mayor peso molecular puede variar de 100,000 a 1,000,000, preferiblemente 250,000 a 500,000.

50 En cualquier componente HMW copolimérico, por lo menos 0.25 % molar, preferiblemente por lo menos 0.5 % molar, por ejemplo por lo menos 1 % molar, tal como hasta 10 % molar, de unidades de repetición se derivan del comonómero. Este valor puede ser medido o calculado. El etileno forma la mayoría del componente HMW.

55 Se prefiere si el LLDPE multimodal de la invención es uno fabricado usando un catalizador Ziegler Natta. Los LLDPE multimodales de uso en los artículos de espuma, preferiblemente películas/láminas de la invención, no son nuevos y pueden ser comprados a proveedores de poliolefina tales como Borouge, Borealis, Exxon, Basell, Dow etc.

#### LDPE

60 El artículo, preferiblemente película/lámina de la invención también comprende un polietileno de baja densidad. El término polietileno de baja densidad es un término de esta técnica y define un polímero de polietileno preparado en un proceso de alta presión usando típicamente un iniciador de radicales, como peróxido(s), como se conoce bien en la técnica. Los polímeros de LDPE y polímeros de LLDPE no son iguales, como es bien conocido por la persona experta en esta técnica.

65

El LDPE de uso en la invención puede ser un copolímero de LDPE o un homopolímero de LDPE. Preferiblemente, es un homopolímero de LDPE.

5 El LDPE tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> en el intervalo 0.1-20 g/10 min, más preferiblemente 0.3-10 g/10 min, todavía más preferiblemente 0.5-5.0 g/10 min. La densidad del LDPE es preferiblemente de 905-940 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente 910 a 937 kg/m<sup>3</sup>, por ejemplo 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>.

10 Los LDPEs de uso de la invención no son nuevos y pueden ser comprados a proveedores de poliolefina tales como Borouge, Borealis, Exxon, Basell, Dow etc.

En el artículo de espuma, elemento de capa de espuma de la invención, tal como en cualquier capa de película o lámina de espuma de la invención, o en la composición del polímero de la invención puede haber por lo menos 10 % en peso, tal como 10 a 50 % en peso, preferiblemente 15 a 45 % en peso, especialmente 18 a 42 % en peso del LDPE. En una realización puede haber 10 a 49.9 % en peso, preferiblemente 15 a 44.9 % en peso, especialmente 18 a 41.9 % en peso del LDPE, del LDPE en la composición del polímero de la invención. En una realización, la composición del polímero comprende de 25 a 49.9 % en peso.

20 En el artículo de espuma, tal como elemento de capa de espuma de la invención, tal como en cualquier capa de película o lámina de espuma de la invención, puede haber por lo menos 35 % en peso, tal como 35 a 90 % en peso, preferiblemente 40 a 90 % en peso, tal como 45 a 90 % en peso, preferiblemente 50 a 90 % en peso del LLDPE multimodal. En opciones más preferidas hay de 55 a 85 % en peso, especialmente 58 a 72 % en peso del LLDPE multimodal. En una realización puede haber 50 a 75 % en peso del LLDPE multimodal.

25 En la composición del polímero de la invención puede haber por lo menos 35 % en peso, tal como de 35 a 89.9 % en peso, preferiblemente 40 a 89.9% en peso, tal como 45 a 89.9 % en peso, preferiblemente de 50 a 89.9 % en peso del LLDPE multimodal. En opciones más preferidas hay de 55 a 85 % en peso, especialmente 58 a 72 % en peso del LLDPE multimodal. En una realización puede haber de 50 a 75 % en peso del LLDPE multimodal.

30 Nótese que el artículo de espuma o la composición del polímero puede incluir otros componentes tales como aditivos, productos de descomposición, etc.

#### Preparación del polímero

35 El LLDPE multimodal puede ser un producto disponible comercialmente o producido de una manera conocida, de acuerdo con o de manera análoga a procesos convencionales de polimerización descritos en la literatura de la química de polímeros.

40 Los polímeros multimodales (por ejemplo bimodales) pueden ser fabricados mediante mezcla mecánica de dos o más componentes del polímero preparados separadamente o, preferiblemente, mediante mezcla *in-situ* en un proceso de polimerización de varias etapas, durante el proceso de preparación de los componentes de polímero. Tanto la mezcla mecánica como la mezcla *in-situ* son bien conocidas en el campo.

45 De acuerdo con ello, los polímeros de LLDPE multimodales preferidos, son preparados mediante mezcla *in-situ* en una polimerización de varias etapas, es decir, dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluyendo catalizadores de sitio múltiple o dual, en una polimerización de una etapa.

50 Preferiblemente, el LLDPE multimodal es producido en una polimerización de por lo menos dos etapas usando el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador Ziegler-Natta. Así, por ejemplo pueden emplearse en cualquier orden dos reactores de pasta líquida o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de ellos. Sin embargo, preferiblemente el polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, es fabricado usando una polimerización en pasta líquida en un reactor de bucle, seguido por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

55 Un sistema de reactor de fase gaseosa-reactor de bucle es comercializado por Borealis como un sistema de reactor BORSTAR. Cualquier LLDPE multimodal es formado preferiblemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización en bucle en pasta líquida, seguida por una polimerización en fase gaseosa.

60 Las condiciones usadas en tal proceso son bien conocidas. Para reactores de pasta líquida, la temperatura de reacción estará generalmente en el intervalo 60 a 110 °C (por ejemplo 85-110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo 5 a 80 bar (por ejemplo 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0.3 a 5 horas (por ejemplo 0.5 a 2 horas). El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100 °C. En tales reactores, la polimerización puede ser efectuada, si se desea, bajo condiciones supercríticas. La polimerización en pasta líquida puede ser llevada a cabo también a granel, donde el medio de reacción está formado por el monómero que es polimerizado.

65 Para reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción usada estará generalmente en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo 70 a 110 °C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 10 a 25 bar, y el tiempo de

residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas usado será comúnmente un gas no reactivo, tal como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, tales como propano junto con monómero (por ejemplo etileno).

5 Preferiblemente, la fracción de polímero de peso molecular más bajo es producida en un reactor de bucle que opera continuamente, donde se realiza la polimerización del etileno en presencia de un catalizador de polimerización, como se declaró anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo inerte alifático, preferiblemente isobutano o propano.

10 El componente de mayor peso molecular puede después ser formado en un reactor de fase gaseosa, usando el mismo catalizador.

15 Donde el componente de mayor peso molecular es fabricado segundo en una polimerización de varias etapas, no es posible medir directamente sus propiedades. Sin embargo, la persona experta es capaz de determinar la densidad, MFR<sub>2</sub> etc del componente de mayor peso molecular, usando la ecuación de Kim McAuley. Así, pueden hallarse en la densidad y MFR<sub>2</sub> usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, junio de 1991, Vol. 37, No. 6, páginas 825-835.

20 El LLDPE multimodal puede ser fabricado usando cualquier catalizador convencional, tal como cromo, catalizadores de sitio individual, incluyendo metalocenos y no metalocenos, como es bien conocido en el campo. Preferiblemente, se usa un catalizador de Ziegler-Natta.

25 Los catalizadores preferidos de Ziegler-Natta comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal de los Grupos 4 o 5 del Sistema Periódico (IUPAC) como un metal activo. Adicionalmente, puede contener otros metales o elementos, como elementos de los Grupos 2, 13 y 17. Preferiblemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferiblemente, ha sido soportado sobre un material de soporte, tal como vehículo de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, WO 2004/000933, EP 810235 y WO 99/51646 se dan ejemplos de tales catalizadores.

30 Pueden usarse cocatalizadores, soportes/vehículos, donadores de electrones, etc convencionales.

Puede prepararse un LDPE de acuerdo con cualquier proceso de polimerización de alta presión (HP), en un reactor tubular o de autoclave, usando una formación de radical libre. Tales procesos de HP son muy bien conocidos en el campo de la química de los polímeros y descritos en la literatura.

35 Componente de agente espumante

40 Con objeto de preparar un artículo de espuma, tal como una película o lámina de espuma o una capa de espuma dentro de una película o lámina, se requiere un componente de agente espumante. El agente espumante puede ser un gas o una sustancia química que libera un gas durante el proceso de extrusión.

Las ventajas de la composición propuesta aplican para todas las tecnologías de producción de espuma como, por ejemplo:

- 45 1) producción física de espuma que convierte las pellas en películas o láminas de espuma, usando un gas;  
2) producción química de espuma que convierte las pellas en películas o láminas de espuma, usando una sustancia química que liberará un gas.

50 Por ello, en una realización el agente espumante es simplemente un gas, típicamente un gas inerte, que es añadido dentro de la composición antes de la extrusión. El agente espumante (o agente de soplado) es preferiblemente químico y en forma sólida o líquida, preferiblemente forma sólida. Es añadido a la composición del polímero antes del proceso de extrusión. Se notará que tal agente espumante se descompone para liberar gas que se disolverá dentro del polímero fundido y se expandirá a la salida del troquel, cuando la presión cae. Por ello, en el artículo final de espuma, el agente espumante ya no está presente (diferente a los productos de degradación potencial, vehículo etc). Sin embargo, antes de que se produzca el artículo de espuma, tal como película o lámina, existe una composición de polímero que comprende LLDPE multimodal, LDPE y el componente de agente espumante y esto forma un aspecto adicional de la invención.

60 Vista desde otro aspecto, la invención suministra una composición de polímero que comprende de 35 a 89.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un MFR<sub>2,1</sub>/MFR<sub>2</sub> de 50 a 200 y/o un Mw/Mn de por lo menos 10, de 10 a 50 % en peso de un LDPE y de 0.1 a 15 % en peso de componente de agente espumante. También pueden estar presentes aditivos opcionales en una cantidad de 0 a 10 % en peso como se definió anteriormente.

65 Los porcentajes preferidos de contenido de LLDPE y LDPE y de componente de agente espumante aplican también a esta realización de la invención. Así, las cantidades preferidas del LLDPE multimodal son de 35 a 89.9 % en peso, preferiblemente 40 a 89.9 % en peso, 45 a 89.9 % en peso, preferiblemente 50 a 89.9 % en peso.

El término componente de agente espumante será usado en esta memoria para definir la forma suministrada del agente espumante, incluyendo los componentes sobre los cuales puede ser llevado el agente espumante en sí mismo. En particular, el componente de agente espumante puede estar en la forma de un concentrado y puede ser llevado sobre un vehículo, tal como un vehículo polimérico. Como se anotó previamente, si el vehículo es un polímero, entonces el vehículo de polímero no es contado hacia el porcentaje en peso de polímeros en la composición del polímero (LLDPE/LDPE), sino que es estimado como parte del componente de agente espumante. Además, el agente espumante en sí mismo podrían formar 100 % del componente de agente espumante pero, típicamente puede formar de 10 a 70 % en peso, tal como 15 a 50 % en peso del componente de agente espumante. Típicamente, el componente de agente espumante es comprado a proveedores. Normalmente, la hoja de especificación indicará el contenido real de agente espumante dentro del componente de agente espumante.

Los agentes espumantes químicos apropiados pueden ser cualesquier compuesto orgánico o inorgánico conocido que se descompone a temperaturas elevadas, liberando gases tales como aire, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono u otros hidrocarburos. Los agentes espumantes orgánicos adecuados que pueden ser utilizados en esta invención incluyen sulfonilhidrazida, 5-feniltetrazol, azodicarbonamida, ácido cítrico y azodicarbonamida modificada, por ejemplo azodicarbonamida modificada con óxido de zinc, carbonato de calcio o similares, como es conocido en la técnica.

Los agentes espumantes inorgánicos adecuados incluyen borohidruro de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, y bicarbonato de sodio modificado, es decir, bicarbonato de sodio modificado con un donador de protón, tal como ácido cítrico. Son opciones adicionales como agentes espumantes de particular interés, agentes espumantes de azodicarbonamidas y bicarbonato de sodio, tales como azodicarbonamida modificada y bicarbonato de sodio modificado. Los agentes espumantes inorgánicos de máxima preferencia incluyen borohidruro de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, y bicarbonato de sodio modificado, es decir, bicarbonato de sodio modificado con un donador de protón, tal como ácido cítrico. Donde un producto comprende un agente modificador, por ejemplo para promover la liberación de gas durante la formación de espuma, el agente modificador es considerado una parte del agente espumante.

Considerando el componente de agente espumante como es suministrado (es decir, incluyendo cualquier vehículo, etc), las cantidades añadidas pueden variar de 0.2 a 15.0 % en peso sobre la base del peso de la mezcla LLDPE/LDPE, tal como 0.5 a 10.0 % en peso, especialmente 1.0 a 5.0 % en peso, tal como 1.0 a 3.0 % en peso.

Vista alternativamente, la composición del polímero puede comprender de 0.2 a 15.0 % en peso, especialmente 0.5 a 10.0 % en peso, tal como 1.0 a 5.0 % en peso, especialmente 1.0 a 3.0 % en peso del componente de agente espumante. El porcentaje en peso del componente de LLDPE y/o LDPE puede ser ajustado a la baja para admitir estos porcentajes.

Los productos de descomposición del agente espumante que forman la fase gaseosa o las celdas de gas de la poliolefina de espuma incluyen aire, nitrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y otros hidrocarburos. Las azodicarbonamidas generan primariamente gas nitrógeno dentro del producto fundido; los bicarbonatos modificados generan primariamente dióxido de carbono gaseoso dentro del producto fundido. Finalmente, estos gases son exhalados después de la extrusión y son reemplazados por aire dentro de la película.

Artículos, por ejemplo películas y láminas

El artículo de la invención es un artículo de espuma y es preferiblemente una película o lámina de espuma. La película o lámina de espuma de la invención puede ser una estructura de una capa o de varias capas. Se prefiere si las películas o láminas de la invención comprenden una capa, tal como 2 capas o por lo menos 3 capas, tal como 3 o 5 capas.

Una película o lámina de varias capas particularmente preferida comprende por lo menos tres capas (por ejemplo 3 capas) en el siguiente orden:

- (i) capa (A),
- (ii) capa (B) y
- (iii) capa (C).

Se prefiere si las capas A y C son capas exteriores. La capa B es una capa núcleo. La composición del polímero de capa (A) y la composición del polímero de capa (C) pueden ser iguales o diferentes. La capa (C) interior es diseñada típicamente como una capa de sellado y para que tenga buenas propiedades de deslizamiento. La capa (A) exterior es usada frecuentemente para laminación. La capa (B) comprende preferiblemente la capa de espuma de la invención.

La composición de espuma de la invención puede estar presente en cualquier capa de la película o lámina de la invención. Sin embargo, se prefiere que la composición de espuma de la invención esté presente en la capa (B) núcleo de la película o lámina de varias capas. Sin embargo, también es posible que la composición de espuma esté presente

en las capas (A) y/o (C). Sin embargo, esto no es preferido. Se prefiere si las capas (A) y (C) no son de espuma, mientras la capa (B) es de espuma.

5 Las capas que no comprenden la composición de espuma de la invención, por ejemplo las capas (A) o (C), pueden comprender cualesquier otros polímeros, en particular, otros polietilenos. Los polietilenos de uso son preferiblemente LLDPE y LDPEs.

10 Se prefiere si las capas (A) y/o (C) comprenden un LLDPE multimodal. En particular, el LLDPE multimodal en capas (A) y/o (C) puede ser el mismo polímero usado en la composición de la invención.

15 Alternativamente, las capas (A) y/o (C) pueden comprender una composición de la invención, pero sin agente espumante. Las capas (A) y/o (C) pueden por ello contener de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE. De manera conveniente, la composición de capa usada en las capas (A) y/o (C) es la misma de la composición usada en la capa de espuma.

20 Otras opciones incluyen una capa (A) que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 o un  $Mw/Mn$  de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE y una capa (C) que comprende, por ejemplo consiste en, un polietileno lineal de baja densidad multimodal (o viceversa).

25 Otra opción es una capa (A) y/o (C) que comprende una mezcla de LLDPEs, por ejemplo un LLDPE multimodal y un LLDPE unimodal. En general, los polímeros de las capas exteriores pueden ser seleccionados ampliamente de acuerdo con las propiedades finales requeridas, como mecánicas, de superficie, de sellado, de laminación.

30 En una realización altamente preferida, la capa (A) y/o capa (C) es un LLDPE, especialmente un LLDPE de sitio individual (mLLDPE), es decir, un LLDPE preparado usando un catalizador del sitio individual, tal como un metaloceno. Tal mLLDPE puede ser multimodal o unimodal. Preferiblemente, el mLLDPE puede tener un  $Mw/Mn$  de 2 a 10, tal como 2 a 4.

35 En una película de varias capas, una capa es de espuma, como se define en esta memoria. Aunque no es preferido, es posible que algunas o todas las otras capas sean de espuma. Preferiblemente, solamente una capa es de espuma, es decir, la capa que comprende la composición de la invención, especialmente la capa núcleo. Por ello, se prefiere si otras capas no son de espuma. En una construcción de una capa, será claro que la capa individual tiene que ser de espuma.

40 Cualquier capa de película puede "consistir en" las poliolefinas definidas, es decir, consistir en el LDPE y el LLDPE multimodal. Se entiende que el término "consiste en" usado en relación con materiales de capa de película excluye solamente la presencia de otros componentes de poliolefina. Así, dicho término no excluye la presencia de aditivos. Algunos de estos aditivos pueden ser concentrados y por ello ser llevados sobre un vehículo polimérico. Tales concentrados no están excluidos.

45 Cualquier película o lámina puede contener aditivos estándar tales como antioxidantes, estabilizantes contra UV, captadores de ácido, agentes de formación de núcleo, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., así como agentes de procesamiento de polímero (PPA). en una realización, el talco está ausente de cualquier capa de espuma de la invención.

50 Las láminas o películas de la invención pueden incorporar una o más capas de barrera, como se conoce en la técnica. Por ejemplo, para ciertas aplicaciones puede ser necesario incorporar una capa de barrera, es decir, una capa que es impermeable al gas y humedad, dentro de la estructura de la película. Esto puede ser logrado usando técnicas convencionales de laminación o mediante coextrusión.

55 En películas con láminas que comprenden, preferiblemente que consisten en, capas (A), (B) y (C), la capa (A) preferiblemente forma de 10 a 35 % del espesor de la película, la capa (B) forma de 30 a 80 % del espesor de la película y la capa (C) preferiblemente forma de 10 a 35 % del espesor de la película. En tales películas, las capas (A) y, si está presente, (C) pueden tener el mismo espesor. Así, la distribución del espesor de película (%) de una capa ABC es preferiblemente 10-35%/30-80%/10-35% del espesor total de la película (100 %) después de la formación de la espuma.

60 Las películas/láminas de la invención exhiben propiedades notables.

65 En una película o lámina de la invención, la densidad final de la película o lámina de una capa o la densidad de la capa de espuma de la película o lámina de varias capas es de 600 a 800 kg/m<sup>3</sup>. Cualquier película o lámina de la invención puede tener un espesor de 50 a 1000, para película preferiblemente 50 a 200  $\mu\text{m}$ . Cualquier capa de espuma dentro de tal película o lámina puede tener un espesor de 50 a 500, para película preferiblemente 50 a 200  $\mu\text{m}$ .

5 La capa de espuma de dicha película o lámina tiene espuma preferiblemente en por lo menos 10% en peso, tal como por lo menos 12 % en peso. La formación máxima de espuma puede ser de 30 % en peso, tal como 25 % en peso. El porcentaje de espuma es determinado mediante comparación de la densidad después de formación de espuma, con la densidad antes de la formación de espuma, de la mezcla.

#### Preparación de película/lámina

10 Para la formación de película o lámina usando mezclas de polímero, típicamente los diferentes componentes de polímero (por ejemplo dentro de las capas (A), (B) y opcionalmente (C)) son mezclados íntimamente antes de la extrusión y como es bien conocido en la técnica. De modo especial preferiblemente se mezclan exhaustivamente los componentes, por ejemplo, usando un extrusor de tornillos gemelos, preferiblemente un extrusor de rotación contraria antes de la extrusión.

15 Como para el primer paso del proceso de preparación, la estructura en capas de la película/lámina de la invención puede ser preparada mediante cualquier proceso convencional de formación, incluyendo procedimientos de extrusión. Las películas de una capa pueden ser producidas mediante extrusión de la misma mezcla en todas las 3 capas de la coextrusión. Las películas pueden ser preparadas mediante procesos de película fundida o película soplada.

20 La composición de la invención puede ser preparada mediante mezcla convencional y adición del componente de agente espumante. Esto puede pasar un extrusor. El extrusor funde la composición de la invención hasta la viscosidad apropiada, de modo que pueda absorber el gas generado por el agente espumante. También el extrusor mezcla íntimamente todos los componentes y mantiene la composición de la invención bajo suficiente presión, de modo que el gas producido por la descomposición del agente espumante permanece en solución en la mezcla hasta que ésta es extrudida.

25 Aunque el gas liberado por el agente espumante plastificará el producto fundido, los parámetros generales de extrusión de la composición de espuma no cambiarán, respecto a una composición estándar que no es de espuma. Por ello, las presiones adecuadas para el proceso de extrusión varían desde aproximadamente 30 bar hasta aproximadamente 300 bar. Las temperaturas adecuadas para el proceso de extrusión varían desde aproximadamente 170 ° C hasta aproximadamente 230 ° C.

30 De modo particular preferiblemente la película de varias capas de las capas (A), (B) y (C) es formada por extrusión de película soplada, más preferiblemente mediante procesos de coextrusión de película soplada. Típicamente, las composiciones que suministran capas (A), (B) y (C) serán (co)extrudidas por soplado a una temperatura en el intervalo 160 °C a 240 °C, y enfriadas mediante gas de soplado (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50 °C para suministrar una altura de línea de escarcha de 1 o 2 a 8 veces el diámetro del troquel. Generalmente, la relación de soplado debería estar en el intervalo 1.2 a 6, preferiblemente 1.5 a 4.

40 Así, la invención suministra un método para la fabricación de un artículo de espuma que comprende:

45 Suministro de una composición que comprende de 35 a 89.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 o un  $M_w/M_n$  de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE y de 0.1 a 15.0 % en peso de un componente de agente espumante, sobre la base del peso de la composición; procesamiento de la mezcla de composición mediante paso de la mezcla de composición a través de un extrusor y un troquel, para formar un artículo de espuma, tal como una película o lámina.

50 En una realización, la lámina es una lámina de varias capas y la invención comprende la coextrusión de la composición de modo que se forme la capa B núcleo de una lámina ABC.

La invención también suministra un método para la manufactura de una película de espuma, que comprende:

55 El suministro de una composición que comprende de 35 a 89.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 o un  $M_w/M_n$  de por lo menos 10 y de 10 a 50 % en peso de un LDPE y de 0.1 a 15.0 % en peso de un componente de agente espumante, sobre la base del peso de la composición; procesamiento de la mezcla de composición mediante paso de la mezcla de composición a través de un extrusor y un troquel, para formar un artículo de espuma, tal como una película o una lámina.

60 En una realización, la película es una película de varias capas y la invención comprende la coextrusión de la composición de modo que se forme la capa B núcleo de una película ABC.

65 Las películas/láminas obtenidas mediante los procesos de la invención pueden ser usadas para aplicaciones de empaque, tales como sacos o bolsas, de una manera conocida. De modo alternativo, la película puede ser procesada adicionalmente hasta películas tubulares, que son usadas directamente en máquinas convencionales de formar-llenar-sellar verticales u horizontales, como es bien conocido en la técnica, o ser convertidas en películas tubulares mediante máquinas convencionales de fabricación de tubos, y usadas posteriormente en empaque. Esto puede ser llevado a

cabo en línea durante la producción de película o fuera de la línea, mediante técnicas convencionales. La película tubular puede luego ser alimentada a una máquina de formar, llenar y sellar (FFS), para uso en empaque.

5 Las películas o láminas de la invención pueden ser preparadas de extrusión de troquel plano o extrusión de película soplada. Las películas preparadas mediante extrusión de troquel plano pueden ser usadas para empaque de alimentos y bolsas de fondo plano. Las láminas extrudidas en troquel plano son ideales para el termoformado, por ejemplo bandejas. Las películas de troqueles circulares pueden ser usadas también en aplicaciones de empaque de alimentos y bolsas de fondo plano. Las láminas preparadas de troqueles circulares son ideales para membranas tales como geomembranas, y membranas para tejados.

10 La invención será descrita ahora haciendo referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

La figura 1 es una micrografía de la muestra IE2 de los ejemplos.

## 15 Métodos de determinación

### Índice de fluidez

20 El índice de fluidez (MFR) es determinado de acuerdo con ASTM D1238 y es indicado en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad en estado fundido del polímero. El MFR es determinado a 190 °C para polietileno. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez es indicada usualmente como un subíndice, por ejemplo MFR<sub>2</sub> es medido bajo carga de 2.16 kg, el MFR<sub>5</sub> es medido bajo carga de 5 kg o MFR<sub>21</sub> es medido bajo carga de 21.6 kg. MFR<sub>21/2</sub> es la relación de MFR<sub>21</sub> / MFR<sub>2</sub>. Éste es llamado también FRR<sub>21/2</sub>.

### 25 Densidad

La densidad del polímero fue medida de acuerdo con ISO 1183-1:2004 método A, sobre espécimen moldeado por compresión, preparado de acuerdo con EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y está dado en kg/m<sup>3</sup>.

30 El porcentaje de espuma es obtenido a partir de la división de la densidad en la película de espuma, por la densidad de la película que no tiene espuma.

Relación de espuma (%):  $(d_i - d_f) / d_i \times 100$  (expresar la reducción en la densidad del peso) donde  $d_i$  es densidad inicial y  $d_f$  es densidad con espuma.

35 Para determinar la densidad con espuma, se corta una pieza de película a lo largo del ancho del rollo. Se dobla la película con objeto de apilar 12 capas del mismo tamaño.

40 Se corta de una vez una serie de 12 discos a través de las 12 capas, de modo que tenemos 12 discos diferentes a lo largo del ancho de la película. El diámetro del disco es 24.9 mm.

Entre los 12 discos, se seleccionan los 4 mejores, generalmente en la mitad de la pila. La multiplicación del diámetro por el espesor medido de cada uno de los discos, suministra el volumen de cada uno de los 4 discos.

45 Se pesa cada disco y la masa volumétrica de cada disco es la división del peso (gr) por el volumen (cm<sup>3</sup>).

Al dividir la masa volumétrica de cada disco por la masa volumétrica del agua (1 gr/cm<sup>3</sup>), se obtiene la densidad de cada disco.

50 La densidad de la muestra es definida por el promedio de las densidades de los 4 discos.

### Peso molecular

Se miden  $M_w$ ,  $M_n$  y MWD mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

55 Se miden el promedio ponderado de peso molecular  $M_w$  y la distribución de peso molecular ( $MWD = M_w/M_n$  en donde  $M_n$  es el promedio aritmético de peso molecular y  $M_w$  es el promedio ponderado de peso molecular), de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Se usó un instrumento Waters GPCV2000, equipado con detector de índice de refracción y viscosímetro en línea con columnas de gel 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT TSK de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l 2,6-di tert-butil-4-metil-fenol) como solvente, a 140 °C y a una rata de flujo constante de 1 ml/min. Se inyectaron 209.5 µl de solución de muestra, por cada análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con por lo menos 15 estándares estrechos MWD de poliestireno (PS) en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink, como se da en ASTM D 6474-99. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 60 0.5 - 4.0 mg de polímero en 4 ml (a 140 °C) de TCB estabilizado (el mismo de la fase móvil) y manteniendo por máximo 65

3 horas a una temperatura máxima de 160 °C con agitación suave continua antes del muestreo dentro del instrumento de GPC.

5 Como es conocido en la técnica, puede calcularse el promedio ponderado de peso molecular de una composición de polímero, si los pesos moleculares de sus componentes son conocidos, de acuerdo con:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

10 donde  $Mw_b$  es el promedio ponderado de peso molecular de la composición del polímero,

$w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la composición del polímero y

$Mw_i$  es el promedio ponderado de peso molecular del componente "i".

15 El promedio aritmético de peso molecular puede ser calculado usando la regla de mezcla bien conocida:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

20 donde  $Mn_b$  es el promedio aritmético de peso molecular de la composición del polímero,

$w_i$  es la fracción en peso del componente "i" en la composición del polímero y

$Mn_i$  es el promedio aritmético de peso molecular del componente "i".

## 25 Ejemplos

En los ejemplos se usan los siguientes materiales:

30 Un copolímero multimodal comercial de buteno LLDPE (grado FB2230 suministrado por Borouge) de densidad 923 kg/m<sup>3</sup> e Índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0.25 g/10 min, un MFR<sub>21/2</sub> de 88, con un  $M_w/M_n$  de 16 (polímero A).

Un polímero LDPE comercial de densidad 923 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 2.0 g/10 min (LDPE-1) (grado FT6230 suministrado por Borealis AG).

Clariant Hydrocerol CT3232 como agente espumante (suministrado por Clariant como un concentrado con vehículo LDPE): ingrediente activo 20 % en peso del MB.

35 Elite 5401G, que es un copolímero de LLDPE comercial de Dow producido usando tecnología INSITE<sup>MR</sup>: densidad 918 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 1.0 g/10 min.

Exceed 1018, que es un copolímero LLDPE comercial de Exxonmobil producido usando catalizador de metalloceno: densidad 918 kg/m<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 1.0 g/ 10 min.

## 40 Métodos

Se preparó una película de 3 capas ABA con distribución de capa de 25/50/25 (antes de la formación de espuma). Se usó polímero A en las dos capas A. La capa B comprendía polímero A y opcionalmente LDPE-1 (ejemplo de la invención) como se explicó en la Tabla 1. Todos los parámetros son mantenidos iguales, para visualizar el efecto de CT3232 sobre la película.

Línea de película soplada por coextrusión de 3 capas Guangdong Jinming 3:

extrusor:  $\phi 45\text{mm} / \phi 55\text{mm} / \phi 45\text{mm}$

tornillo: L/D: 30:1; tipo de separación & barrera;

50 diámetro del troquel: 180mm;

brecha del troquel: 1.8mm;

ancho de máquina: 800mm

capa exterior: extrusor A (°C): 190 a 210;

capa núcleo: extrusor B (°C): 170 a 210;

55 capa interior: extrusor C (°C): 190 a 200.

Película de varias capas

60 Para IE1, se prepara una mezcla de 80% en peso de polímero A y 20% en peso de LDPE-1 a la cual se añadió 2.5 % en peso por peso (respecto al peso de las poliolefinas) de un componente de agente espumante CT3232 (y por ello 0.4 % en peso de agente espumante). Se introdujo la mezcla en el extrusor B. Se haló el producto fundido incluyendo el gas disuelto, desde el troquel hacia la torre de enfriamiento mediante rodillos de pellizco. De manera concurrente, se sopó aire dentro de la columna de película, para formar una burbuja. Siguiendo el mismo protocolo se preparan otros ejemplos.

### Ejemplos comparativos

5 Con objeto de mostrar la importancia de la mezcla de la invención, se comparó la invención con una serie de grados de competidor y polímero A en ausencia de LDPE. Estos son preparados usando el mismo procedimiento anterior.

Tabla 1

Muestra	Capa B	CT3232	Espesor	Apariencia	Densidad inicial	Densidad final	Relación de formación de espuma
		(%)	( $\mu$ )		( $d_i$ )	( $d_f$ )	(%)
C0	100 % en peso de Pol A	0	93		0.923	0.919	0 %
C1	100 % en peso de Pol A	1.5	95		0.923	0.870	6 %
C2	100 % en peso de Pol A	2.5	134		0.923	0.644	30 %
IE1	80 % en peso de Pol A	2.5	125		0.923	0.702	24 %
	20% de LDPE-1						
IE2	60 % en peso Pol A	2.5	122	Suave	0.923	0.708	23 %
	40% de LDPE-1						
C3	Exceed 1018	2.0		Piel de tiburón	0.918		
C4	Dow 5401GS	2.0		Piel de tiburón	0.918		

10 IE1 y IE2 dan mejor formación de espuma (por ejemplo mejora en dispersión de celda y tamaño de celda comparado con C1/C2. Los ejemplos de la invención también tienen mejores propiedades mecánicas y son más procesables.

15 IE2 muestra la mejor dispersión de celda y tamaño de celda junto con buenas propiedades mecánicas. Además, la invención permite evitar el talco, que frecuentemente es requerido en las soluciones de espuma del estado de la técnica. Por ello, es más fácil que la mezcla forme espuma y es más fácil alcanzar una espuma con buena calidad. Adicionalmente, al evitar el talco, pueden reducirse los costes del proceso de producción de espuma.

20 En la figura se muestra una micrografía de la muestra IE2. La muestra IE2 exhibe tamaños de celda y dispersión de celdas, uniformes. IE2 exhibe formación homogénea de espuma junto con buenas propiedades mecánicas y sin piel de tiburón. En contraste, la inspección visual de las películas de competidor mostró piel de tiburón. Esto demuestra la superioridad de la mezcla de la invención.

### Conclusiones

25 El uso de LLDPE multimodal con distribución amplia de peso molecular, en combinación con LDPE suministra una solución sinérgica para el proceso de formación de espuma. La estructura de celda es más isotrópica. La facilidad de procesamiento fue tan buena como la del producto sin espuma. No fue necesaria la adición de otro aditivo específico como ayuda del proceso, agente de información del núcleo, etc. Los inventores fueron capaces de formar espuma  
30 fácilmente hasta 15 % o más sin ningún problema de procesabilidad.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polímero que comprende de 35 a 89.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal (LLDPE) que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$ , (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 21.6 kg y 2.16 kg), de 50 a 200, de 10 a 50 % en peso de un polietileno de baja densidad (LDPE) y de 0.1 a 15.0 % en peso de componente de agente espumante, sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.
- 10 2. Una composición de polímero como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el componente de agente espumante comprende borohidruro de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de sodio, y bicarbonato de sodio modificado, por ejemplo bicarbonato de sodio modificado con un donador de protón, tal como ácido cítrico.
- 15 3. Una composición de polímero como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, que comprende de 50 a 74.9 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200, de 25 a 49.9 % en peso de un polietileno de baja densidad y 0.1 a 15 % en peso de componente de agente espumante.
- 20 4. Un artículo de espuma que comprende una composición que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 21.6 kg y 2.16 kg) y de 10 a 50 % en peso de un LDPE sobre la base de la cantidad total (100 % en peso) de la composición del polímero.
- 25 5. Un elemento de capa de espuma que comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 21.6 kg y 2.16 kg) y de 10 a 50 % en peso de un LDPE.
- 30 6. Un elemento de capa de espuma como se reivindica en la reivindicación 5, que es una película o lámina de una capa de espuma o una capa de espuma de una película o lámina de varias capas.
- 35 7. Un elemento de capa de espuma como se reivindica en las reivindicaciones 5 a 6, en donde la densidad final del elemento de capa de espuma es de 600 a 800 kg/m<sup>3</sup>.
- 40 8. Un elemento de capa de espuma como se reivindica en las reivindicaciones 5 a 7, en donde el elemento de capa de espuma es compuesto por espuma en 10 a 30 % en peso.
- 45 9. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 8, en donde el LLDPE multimodal tiene una densidad de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>.
- 50 10. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 9, en donde el LLDPE multimodal tiene un  $MFR_2$  de 0.01 a 20 g/10 min (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 2.16 kg).
- 55 11. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 10, en donde el LLDPE multimodal tiene un  $M_w/M_n$  de 10 o más, tal como 10 a 30.
- 60 12. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 11, en donde el LDPE tiene un  $MFR_2$  de 0.1-20 g/10 min (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 2.16 kg).
13. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 12, en donde el LDPE tiene una densidad de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>.
14. Un elemento de capa de espuma o composición de polímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 13, en donde el LLDPE multimodal tiene un  $MFR_{21}$  de 10 a 200 g/10min (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 21.6 kg).
15. Una película o lámina de varias capas que comprende por lo menos 3 capas, dos capas exteriores y una capa núcleo, y en donde dicha capa núcleo tiene espuma y comprende de 35 a 90 % en peso de un polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene un  $MFR_{21}/MFR_2$  de 50 a 200 (medido de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C y bajo una carga de 21.6 kg y 2.16 kg) y de 10 a 50 % en peso de un LDPE.
16. Una película o lámina como se reivindica en las reivindicaciones 6 o 15 que tiene un espesor de 50 a 1000 µm.

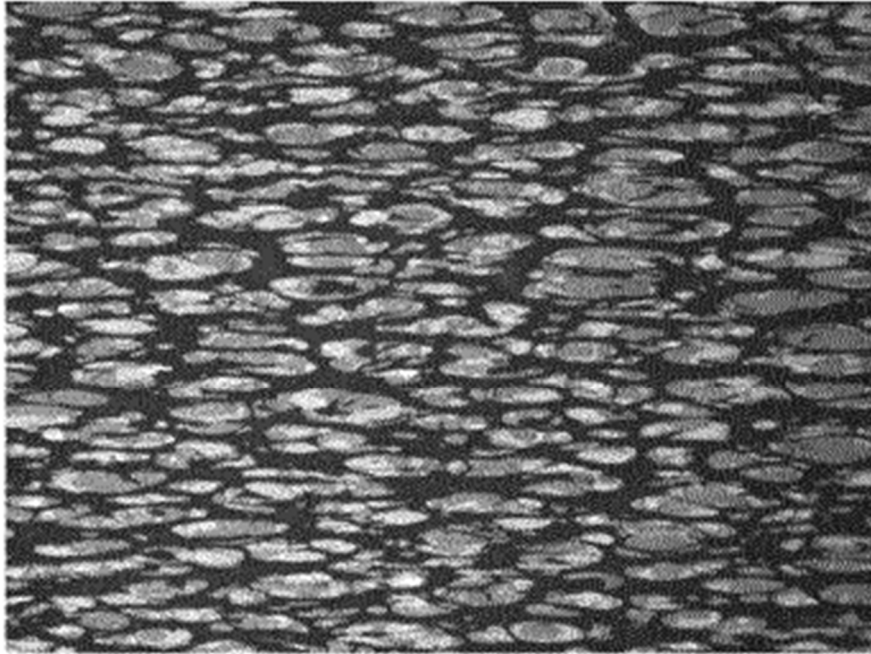


Figura 1