

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 913 629**

(51) Int. Cl.:

B32B 7/04 (2009.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2018 PCT/EP2018/079216**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019 WO19081611**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2018 E 18788801 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2022 EP 3700744**

(54) Título: **Película de polímero de varias capas**

(30) Prioridad:

**24.10.2017 EP 17198140
05.02.2018 EP 18155175**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2022

(73) Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT**

(72) Inventor/es:

**JAMIESON, JOHN y
DE EVER, WILLIAM**

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 913 629 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

Película de polímero de varias capas

5 La presente invención se refiere a una película de varias capas, en particular una película de varias capas que comprende al menos dos capas, por ejemplo, al menos tres capas, en la que al menos una capa (A) exterior comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes y la capa (B) comprende un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero individual o un terpolímero multimodal de etileno diferente del utilizado en la capa (A) exterior.

10 10 Antecedentes de la invención

15 Los polímeros unimodales de polietileno (PE) son utilizados frecuentemente para aplicaciones de películas. Los polímeros unimodales de PE tienen frecuentemente buenas propiedades ópticas, como una turbidez baja, pero el procesamiento en estado fundido de tales polímeros no es satisfactorio desde el punto de vista de la producción y pueden causar problemas de calidad en el producto final. Los polímeros multimodales de PE con dos o más componentes poliméricos diferentes son más fáciles de procesar, pero por ejemplo la homogeneización en estado fundido del PE multimodal puede ser problemática, dando como resultado un producto final no homogéneo, que puede evidenciarse por un alto contenido de gel en el producto final. Esta invención busca nuevas películas de varias capas que incorporen polímeros multimodales.

20 20 Sin embargo, los polímeros multimodales se han empleado antes en películas. El documento EP1472298A divulga composiciones poliméricas multimodales de PE que tienen dos comonómeros diferentes. Los polímeros multimodales de PE son preparados en presencia de un catalizador de metalloceno. Los ejemplos divultan un polímero multimodal de PE que tiene dos componentes poliméricos con, por ejemplo, diferentes tipos de comonómeros.

25 25 El documento WO2016/083209 divulga una película que comprende un terpolímero multimodal de polietileno con un buen equilibrio de propiedades para proporcionar soluciones a la medida para satisfacer las crecientes demandas de los productores de aplicaciones finales, por ejemplo, para reducir los costes de producción manteniendo o incluso mejorando las propiedades del producto final.

30 30 El documento EP2415598 divulga películas de varias capas que comprenden una capa central de terpolímero multimodal y una capa externa que comprende LDPE, LLDPE o el terpolímero de la capa central.

35 35 El documento EP2698251 divulga una película de MDO que comprende una capa de núcleo multimodal.

40 40 El documento EP1961558 se refiere a películas de varias capas laminadas que comprenden un laminado de película de varias capas sobre un sustrato, en el que dicho laminado de película de varias capas comprende una composición multimodal de polietileno (PE).

45 45 El documento EP1961557 se refiere a una estructura de película de varias capas adecuada para uso agrícola, que puede prepararse mediante procesos de coextrusión o laminación.

50 50 Los presentes inventores buscaron mejorar las propiedades de la película, en particular las propiedades de sellado, reteniendo la procesabilidad y la rigidez. En particular, los inventores han apreciado que se pueden lograr excelentes propiedades cuando la capa central comprende un copolímero o terpolímero de distribución multimodal de peso molecular amplia, y al menos una capa externa comprende un terpolímero de distribución multimodal de peso molecular estrecha. Esta combinación de polímeros conduce a un equilibrio ideal de procesabilidad, rigidez, tenacidad y desempeño de sellado.

55 55 Resumen de la invención

60 60 Visto desde un aspecto, la invención proporciona una película de varias capas que comprende al menos dos capas, una capa (B) y una capa (A) exterior, en la que la capa (A) exterior comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, cuyo polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8; y comprendiendo dicha capa (B) un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en la que dicho copolímero o terpolímero multimodales de etileno tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más. El copolímero o terpolímero utilizado en la capa (B) de la presente invención puede tener, por lo tanto, preferiblemente un Mw/Mn de, por ejemplo, entre 9 y 20.

65 65 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una película de varias capas que comprende al menos tres capas, una capa (B) central y dos capas exteriores (A) y (C), en la que al menos la capa (A) comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, cuyo polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8; y

comprendiendo dicha capa (B) central un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en el que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene un densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más.

5 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de una película de varias capas como se describe en el presente documento para el empaque, como el empaque de productos alimenticios.

10 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de una película de varias capas como se definió anteriormente, que comprende:

15 coextrusión (I) de una primera composición que comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, dicho polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8, para formar una capa (A) exterior; y

20 (II) una segunda composición que comprende un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en la que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más; para formar una capa (B);

y soplado o fundición del coextrudido para formar dicha película de varias capas.

25 Definiciones:

30 A lo largo de la especificación, los componentes de la capa (B) se denominarán (Bc) para el copolímero multimodal y (Bt) para el terpolímero multimodal. Los componentes de esos polímeros, por tanto, se denominarán (Bci) y (Bcii) o (Bti) y (Btii). El polímero multimodal de la capa (A) se denominará polímero (A) multimodal. Por tanto, los componentes se llamarán (Ai) y (Aii).

35 El término "multimodal" significa multimodal respecto a la distribución del peso molecular e incluye también, por lo tanto, polímeros bimodales.

40 Normalmente, una composición polimérica que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización, dando como resultado diferentes pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones, es denominada "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones de polímero presentes en el polímero. Así, por ejemplo, el término polímero multimodal incluye los llamados polímeros "bimodales" que consisten en dos fracciones. La forma de la curva de distribución del peso molecular, es decir, la apariencia del gráfico de la fracción de peso del polímero, en función de su peso molecular, de un polímero multimodal, por ejemplo LLDPE, mostrará dos o más máximos o al menos se ensanchará claramente, en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

45 Idealmente, la curva de distribución del peso molecular para los polímeros multimodales de la invención mostrará dos máximos de distinción.

50 Por ejemplo, si se produce un polímero en un proceso secuencial de varias etapas, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de 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 del peso molecular de dicho polímero, las curvas individuales de estas fracciones se superponen a la curva de distribución del peso molecular del producto polimérico total resultante, lo que normalmente produce una curva con dos o más máximos distintos.

55 En cualquier polímero multimodal, existe por definición un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW). El componente LMW tiene un peso molecular más bajo que el componente de peso molecular más alto. Esta diferencia es preferiblemente de al menos 5000 g/mol.

60 Todas las olefinas son alfa olefinas.

65 Descripción detallada de la invención

68 Esta invención se refiere a una película de varias capas con un equilibrio ideal de propiedades. En particular, las películas tienen una rigidez y tenacidad deseables, mientras al mismo tiempo retienen buenas propiedades de pegajosidad en caliente y de sellado. Los polímeros usados para fabricar las películas de la invención son fácilmente procesables. Idealmente, las películas de la invención son películas sopladas.

Las películas de la invención deben comprender al menos dos capas, una capa (A) exterior y una capa (B). En una realización preferida, la película de la invención comprende al menos tres capas, con capas (A) y (C) exteriores y una capa (B) central. En una película de tres capas, las capas exteriores de la película de varias capas de la invención son capas etiquetadas (A) y (C). Preferiblemente, la capa (A) es la capa interna y actúa como una capa de sellado.

5 Cualquier capa (A) de la invención actúa preferiblemente como capa de sellado. Si una película comprende 4 capas o más capas, entonces las capas exteriores todavía pueden comprender el polímero multimodal, como se define para las capas (A) y/o (C) de la invención. La capa (A) es preferiblemente una capa de sellado y, por lo tanto, debería permanecer en la parte exterior de la película.

10 En una construcción de tres capas o más, la capa (B) es una capa central y debe intercalarse entre las capas (A) y (C).

Capas exteriores

15 La capa (A) y opcionalmente (C) comprenden cada una independientemente un polímero (A) multimodal de etileno. Idealmente, se usa el mismo polímero (A) multimodal en la capa (A) y la (C), si está presente.

20 Como se indicó anteriormente, el término "multimodal" en el contexto del polímero del polímero (A) multimodal de etileno significa en este documento multimodalidad con respecto al índice de fluidez (MFR). El polímero multimodal de la capa (A) comprende al menos dos componentes (Ai) y (Aii), y estos componentes deberían tener diferentes valores de MFR.

25 El polímero (A) multimodal de etileno puede tener más multimodalidad respecto a una o más propiedades adicionales entre los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno, como se describirá más adelante.

30 Las siguientes realizaciones preferibles del polímero (A) multimodal de etileno pueden ser combinadas, por ejemplo, con realizaciones preferidas para la capa (B), para definir mejor las realizaciones preferibles de la invención.

35 Como ya se mencionó anteriormente, el polímero (A) multimodal de etileno se denomina en este documento como "multimodal", ya que el polímero multimodal de etileno comprende los componentes (Ai) y (Aii). Estos han sido producidos bajo diferentes condiciones de polimerización, resultando en diferentes Índices de Fluidez (MFR, por ejemplo, MFR₂). Es decir, la composición polimérica es multimodal al menos respecto a la diferencia en MFR de los dos componentes (Ai) y (Aii) poliméricos de etileno. El término "multi" incluye una composición "bimodal" que consiste en dos componentes que tienen la diferencia en dicha MFR.

40 El polímero (A) multimodal de etileno comprende al menos dos comonómeros diferentes seleccionados entre alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, y tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8.

45 El polímero (A) multimodal de etileno es preferiblemente un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Aún más preferiblemente, la densidad del polímero (A) multimodal de etileno es de 915 a 930 kg/m³, especialmente una densidad de 915 a 925 kg/m³.

50 Preferiblemente, MFR₂ del polímero (A) de etileno es de 0.5 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0.5 a 5 g/10 min, especialmente de 1.0 a 2.5 g/10 min. Preferiblemente, el polímero (A) multimodal de etileno, tiene MFR₂₁/MFR₂ de 13 a 35, preferiblemente de 15 a 30, más preferiblemente de 15 a 25.

55 El Mw del polímero (A) multimodal de etileno puede estar en el intervalo de 70,000 a 200,000, preferiblemente de 80,000 a 150,000.

60 El Mw/Mn del polímero (A) multimodal de etileno puede ser de 2.0 a 7.0, tal como de 2.0 a 6.0. Idealmente, es menor de 5.0.

En una realización preferida, el polímero (A) multimodal de etileno tiene una o más de las características:

65 a) MFR₂ de 0.5 a 10 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo 2.16 kg de carga);

b) MFR₂₁/MFR₂ de 13 a 35 (MFR₂₁ a 190 °C con una carga de 21.6 kg);

c) MWD de 5 o menos, preferiblemente entre 2 y 5.

65 El polímero multimodal de etileno comprende al menos dos comonómeros seleccionados preferiblemente entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, especialmente 1-buteno y 1-hexeno.

65 El polímero multimodal de la capa (A) preferiblemente comprende un mínimo de 20 % en peso eluyendo en TREF en el intervalo de temperatura de 90 a 110 °C, tal como al menos 22 % en peso, por ejemplo, 20 a 35 % en peso.

El polímero (A) multimodal de etileno comprende preferiblemente un componente (Ai) que es un copolímero de etileno-1-buteno y un componente (Aii) de polímero de etileno que es un copolímero de etileno-1-hexeno. Idealmente, buteno y hexeno son los únicos comonómeros presentes.

5 Se prefiere que el componente (Ai) de polímero de etileno tenga una densidad diferente, preferiblemente mayor, que la densidad del componente (Aii) de polímero de etileno.

Preferiblemente, el polímero (A) multimodal de etileno comprende el componente (Ai) de polímero de etileno en una cantidad de 30 a 70 % en peso, preferiblemente de 40 a 60 % en peso, más preferiblemente de 35 a 50 % en peso, más preferiblemente de 40 a 50 % en peso, % en peso y el componente (Aii) de polímero de etileno en una cantidad de 70 a 30 % en peso, preferiblemente de 60 a 40 % en peso, más preferiblemente de 50 a 65 % en peso, más preferiblemente de 50 a 60 % en peso, basado en la cantidad total (100 % en peso) del polímero (A) multimodal de etileno.

10 15 Con máxima referencia, el polímero (A) multimodal de etileno consiste en los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno como los únicos componentes de polímero. En consecuencia, la división entre el componente (Ai) de polímero de etileno y el componente (Aii) de polímero de etileno es de (30 a 70):(70 a 30) preferiblemente de (40 a 60):(60 a 40), más preferiblemente de (35 a 50):(65 a 50), más preferiblemente de (40 a 50):(50 a 60), % en peso.

20 25 30 El polímero (A) multimodal de etileno preferiblemente comprende un componente (Ai) de Mw más bajo y un componente (Aii) de peso molecular más alto.

Preferiblemente, el componente (Ai) tiene un MFR₂ de 1 a 50 g/10 min, preferiblemente de 1 a 40, más preferiblemente de 1 a 30, más preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 15, aún más preferiblemente de 2 a 10 g/10 min. Más preferiblemente, el componente (Ai) de polímero de etileno tiene un MFR₂ más alto que el componente (Aii) de polímero de etileno.

35 Aún más preferiblemente, la relación del MFR₂ del componente (Ai) de polímero de etileno al MFR₂ del polímero (A) multimodal final de etileno es de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 30, más preferiblemente de 10 a 25, más preferiblemente de 15 a 25.

40 45 50 Si el MFR₂ de componentes de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (Aii), no puede ser medido porque no puede ser aislado de la mezcla de al menos los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno, entonces puede ser calculado utilizando una regla de mezcla logarítmica.

Naturalmente, además de la multimodalidad con respecto a, es decir, la diferencia entre, el MFR de los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno, el polímero (A) de etileno también puede ser multimodal, por ejemplo, con respecto a una o ambas de las dos otras propiedades:

55 60 65 multimodalidad con respecto a, es decir, diferencia entre, el tipo de comonómero o el contenido de comonómero presente en los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno, o tanto el tipo como el contenido de comonómero presente en los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno; y/o la densidad de los componentes (Ai) y (Aii) de polímero de etileno.

Preferiblemente, el polímero (A) multimodal de etileno de la composición polimérica es además multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o contenido de comonómero (% en moles), preferiblemente en la que el comonómero de alfa-olefina tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente (Ai) de polímero de etileno es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente (Aii) de polímero de etileno, preferiblemente en la que el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente (Ai) de polímero de etileno es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente (Aii) de polímero de etileno es 1-hexeno.

Preferiblemente, la proporción de [la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono presente en el componente (Ai) de polímero de etileno] a [la cantidad (% en moles) de al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del polímero (A) multimodal final de etileno] es de 0.2 a 0.6, preferiblemente de 0.24 a 0.5, más preferiblemente el componente (Ai) de polímero de etileno tiene menor cantidad (% en moles) de comonómero que el componente (Aii) de polímero de etileno.

60 65 El contenido de comonómero del componente (Ai) y (Aii) puede ser medido o, en caso de que, y preferiblemente, uno de los componentes se produzca primero y el otro después en presencia del primero producido en el llamado proceso de etapas múltiples, entonces el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo, el componente (Ai), puede ser medido y el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo, el componente (Aii), puede ser calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

Contenido de comonómero (% en moles) en componente Aii = (contenido de comonómero (% en moles) en producto final - (fracción en peso de componente Ai * contenido de comonómero (% en moles) en componente Ai)) / (fracción en peso de componente Aii)

- 5 Preferiblemente, la cantidad (% en moles) de comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono presente en el componente (Ai) de polímero de etileno es de 0,03 a 5.0 % en moles, preferiblemente de 0,05 a 4.0 % en moles, más preferiblemente de 0.1 a 3.0 % en moles, incluso más preferiblemente de 0.1 a 2.0 % en moles, más preferiblemente de 0.15 a 1.5 % en moles, incluso más preferiblemente de 0.15 a 1.0 % en moles
- 10 Más preferiblemente, la cantidad total de comonómeros presentes en el polímero (A) multimodal de etileno es de 0.5 a 10 % en moles, preferiblemente de 1.0 a 8 % en moles, más preferiblemente de 1.0 a 5 % en moles, más preferiblemente de 1.5 a 5.0 % en moles %
- 15 La multimodalidad específica adicional, es decir, la diferencia entre el tipo de comonómero y el contenido de comonómero entre el componente (Ai) de polímero de etileno y el componente (Aii) de polímero de etileno contribuye aún más a propiedades de sellado altamente ventajosas, por ejemplo, a propiedades de pegajosidad en caliente mejoradas, como se mencionó anteriormente, y preferiblemente también a la excelente temperatura de inicio del sellado, incluso a bajas temperaturas. También son ventajosas las propiedades ópticas, como la turbidez.
- 20 Incluso más preferiblemente, el polímero (A) multimodal de etileno de la composición polimérica es además multimodal respecto a la diferencia de densidad entre el componente (Ai) de polímero de etileno y el componente (Aii) de polímero de etileno. Preferiblemente, la densidad del componente (Ai) de polímero de etileno es diferente, preferiblemente mayor, que la densidad del componente (Aii) de polímero de etileno. Más preferiblemente, la densidad del componente (Ai) de polímero de etileno es de 925 a 950, preferiblemente de 930 a 945 kg/m³.
- 25 En una realización preferida, el polímero (A) multimodal de etileno comprende al menos
- un componente (Ai) de polímero de etileno y
- 30 - un componente (Aii) de polímero de etileno, en el que el MFR₂ componente (Ai) de polímero de etileno es más alto que el MFR₂ del componente (Aii) de polímero de etileno, preferiblemente en el que la proporción del MFR₂ del componente (Ai) de polímero de etileno al MFR₂ del polímero multimodal final de etileno es de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 30.
- 35 Se prefiere especialmente que la densidad del polímero (A) multimodal de etileno sea de 915 a 930 kg/m³ y un MFR₂ de 0.5 a 10 g/10 min.
- 40 Se prefiere que el polímero (A) multimodal de etileno sea producido usando un catalizador de sitio individual, preferiblemente en el que los componentes del polímero de etileno son producidos usando el mismo catalizador de sitio individual.
- 45 También se prefiere que el polímero (A) multimodal sea bimodal.
- 50 Componente PEBD
- 55 Cualquier capa de la película de la invención puede comprender adicionalmente otros componentes poliméricos, así como aditivos poliméricos estándar. La capa (A) y/o la capa (C) pueden comprender adicionalmente un LDPE (polietileno de baja densidad).
- 60 Cualquier LDPE es preferiblemente un homopolímero. Puede tener un MFR₂ en el intervalo de 0.1-20 g/10 min, más preferiblemente 0.3-10 g/10 min, aún más preferiblemente 0.5-5 g/10 min. La densidad del LDPE es preferiblemente de 905-940 kg/m³, más preferiblemente de 910 a 937 kg/m³, por ejemplo ej. 915 a 935 kg/m³ (ISO 1183).
- 65 Capa (B):
- La capa (B) (frecuentemente una capa central) comprende un copolímero multimodal de etileno y un comonómero (Bc) de alfa olefina C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno de etileno y al menos dos comonómeros (Bt) de alfa olefina C4-10, o una mezcla de los mismos, en el que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más. Así, el terpolímero de la capa (B) central es diferente

al terpolímero de la capa (A). Se prevé que el tener un polímero Mw/Mn más ancho presente en la capa central maximiza el desempeño de la película, en particular en términos de sellado, tenacidad, rigidez y procesabilidad.

5 El copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno o pueden tener una densidad no superior a 940 kg/m³, por ejemplo, 915-940 kg/m³, especialmente una densidad de 918 a 935 kg/m³.

10 El índice de fluidez, MFR₂ del copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 min, por ejemplo, de 0,05 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,05 a 5.0 g/10 min. Un intervalo especialmente preferido es de 0.1 a 3.0 g/10 min.

10 El Índice de Fluidez MFR₅ del copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno está preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 10 g/10 min, por ejemplo, de 0.1 a 5.0 g/10 min, preferiblemente de 0.5 a 2.5 g/10 min.

15 El MFR₂₁ del copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno puede estar en el intervalo de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 50 g/10 min.

20 El Mw del copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno puede estar en el intervalo de 100,000 a 300,000, preferiblemente de 130,000 a 250,000.

25 El Mw/Mn del copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno puede estar en el intervalo de 10 a 30, preferiblemente de 10 a 25, tal como 10 a 20.

25 El copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno puede formarse a partir de etileno junto con uno o al menos dos comonómeros de alfa-olefina C₄₋₁₀, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

30 El polímero multimodal de la capa (B) preferiblemente comprende un mínimo de 20 % en peso, eluyendo en TREF en el intervalo de temperatura de 90 a 110 °C, tal como al menos 25 % en peso, por ejemplo, 20 a 50 % en peso. El uso de un polímero (B) que tiene un alto volumen de elución en TR2 (90 a 110 °C), en combinación con las otras características requeridas de la invención (es decir, los requisitos de comonómero y Mw/Mn) brinda el mejor desempeño de sellado/rigidez. en las películas finales.

35 El polímero (Bc) o (Bt) multimodal de etileno tiene preferiblemente un valor de adelgazamiento por cizallamiento, SHI_{5/300}, de 20 a 70, preferiblemente de 30 a 60.

35 El copolímero (Bc) multimodal de etileno

40 Cuando el polímero es un copolímero (Bc) multimodal de etileno, contiene un comonómero individual. Es preferiblemente 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 es preferiblemente del 0.5 al 12 % en moles, por ejemplo del 2 al 10 % en moles con respecto al etileno, especialmente del 3 al 7 % en moles.

45 Como se indicó anteriormente, el copolímero (Bc) multimodal de etileno comprende al menos un componente (Bci) LMW y un componente (Bcii) HMW.

50 Cuando el polímero multimodal es un copolímero (Bc), el componente LMW preferiblemente tiene un MFR₂ de al menos 50, preferiblemente de 50 a 3000 g/10 min, más preferiblemente de al menos 100 g/10 min, por ejemplo, de 110 a 500 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debería variar preferiblemente entre 20,000 y 50,000, por ejemplo, entre 25,000 y 40,000.

55 La densidad del componente de menor peso molecular puede variar entre 930 y 980 kg/m³, por ejemplo 940 a 970 kg/m³, más preferiblemente de 945 a 955 kg/m³ en el caso del copolímero y de 940 a 975 kg/m³.

60 El componente de peso molecular más bajo forma preferiblemente del 30 al 70 % en peso, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso del copolímero (Bc) multimodal de etileno, formando el componente de peso molecular más alto del 70 al 30 % en peso, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso.

65 El componente de mayor peso molecular tiene una MFR₂ más baja y una densidad más baja que el componente de peso molecular más bajo.

70 El componente de mayor peso molecular tiene preferiblemente un MFR₂ inferior a 1 g/10 min, preferiblemente inferior a 0.5 g/10 min, especialmente inferior a 0.2 g/10 min, y una densidad inferior a 915 kg/m³, por ejemplo, menos de 910 kg/m³, preferiblemente menos de 905 kg/m³. El Mw del componente de mayor peso molecular puede variar entre 100,000 y 1,000,000, preferiblemente entre 250,000 y 500,000.

En una realización, el componente (Bci) es un homopolímero y el componente (Bcii) es un copolímero. Se prefiere que tanto (Bci) como (Bcii) sean copolímeros del mismo comonómero. Más preferiblemente, ambos componentes son copolímeros de etileno buteno.

5 Terpolímero (Bt) multimodal de etileno

En el terpolímero (Bt) multimodal de etileno de uso en esta invención, se prefiere que haya dos comonómeros presentes en el componente (Btii) HMW, es decir, es un componente de terpolímero.

10 En una realización, el componente (Bti) de menor peso molecular es un copolímero de etileno y 1-buteno o un copolímero de menor peso molecular de etileno y una alfa-olefina C6-C10; y el componente (Btii) de mayor peso molecular es un copolímero de etileno y 1-buteno, si el polímero (i) de menor peso molecular es un copolímero de etileno y una alfa-olefina C6-C10, o un terpolímero de etileno, 1- buteno y una olefina alfa C6-C10.

15 Sin embargo, se prefiere que el componente de peso molecular más bajo (LMW) sea un homopolímero (Bti) de etileno. El terpolímero (Bt) multimodal de la invención es preferiblemente uno en el que el componente (Btii) HMW comprende unidades repetidas derivadas del etileno y al menos otros dos monómeros de alfa olefina C₄₋₁₀, como 1-buteno y un monómero de alfa olefina C₆₋₁₀. El etileno forma preferiblemente la mayor parte del componente HMW.

20 El contenido total de comonómero en el terpolímero es preferiblemente de 0.5 a 8.0 % por mol, preferiblemente de 0.7 a 6 % por mol, más preferiblemente de 1.0 a 4.0 % por mol y lo más preferiblemente de 1.5 a 3.0 % por mol.

El buteno está presente preferiblemente en una cantidad de 0.2 a 2.5 % por mol, tal como 0.4 a 2.0 % por mol, más preferiblemente 0.5 a 1.5 % por mol y lo más preferiblemente 0.6 a 1.0 % por mol.

25 La alfa olefina C6 a C10 está presente preferiblemente en una cantidad de 0.3 a 5.5 % por mol, preferiblemente de 0.4 a 4 % por mol, más preferiblemente de 0.7 a 3 % por mol y lo más preferiblemente de 1 a 2.4 % por mol, especialmente de 1.2 a 2.0 % por mol.

30 El terpolímero (Bt) multimodal puede formarse a partir de etileno junto con al menos dos de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el terpolímero multimodal comprende un componente HMW de terpolímero de etileno buteno y hexeno y un componente LMW de homopolímero. También se contempla el uso de un componente terpolímero de etileno con comonómeros de 1-buteno y 1-octeno, o un terpolímero de etileno con comonómeros de 1-octeno y 1-hexeno.

35 Como se indicó anteriormente, un terpolímero (Bt) multimodal comprende al menos un componente (Bti) LMW y un componente (Btii) HMW.

40 El componente LMW del terpolímero tiene preferiblemente un MFR₂ de al menos 50, preferiblemente de 50 a 3000 g/10 min, más preferiblemente de al menos 100 g/10 min. El peso molecular del componente de bajo peso molecular debería variar preferiblemente entre 20,000 y 50,000, por ejemplo, entre 25,000 y 40,000.

45 La densidad del componente de peso molecular más bajo puede variar entre 940 y 975 kg/m³, especialmente 960 a 978 kg/m³.

45 El componente de peso molecular más bajo forma preferiblemente del 30 al 70 % en peso, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso del terpolímero multimodal, formando el componente de peso molecular más alto del 70 al 30 % en peso, por ejemplo, del 40 al 60 % en peso.

50 El componente de mayor peso molecular tiene una MFR₂ más baja y una densidad más baja que el componente de peso molecular más bajo.

55 El componente de mayor peso molecular tiene preferiblemente un MFR₂ inferior a 1 g/10 min, preferiblemente inferior a 0.5 g/10 min, especialmente inferior a 0.2 g/10 min, y una densidad inferior a 915 kg/m³, por ejemplo, menos de 910 kg/m³, preferiblemente menos de 905 kg/m³. El Mw del componente de mayor peso molecular puede variar entre 100,000 y 1,000,000, preferiblemente entre 250,000 y 500,000.

El terpolímero multimodal es preferiblemente uno formado usando un catalizador Ziegler Natta.

60 Lo más preferido es que el terpolímero multimodal comprenda un homopolímero de etileno y un componente de copolímero de etileno buteno hexeno, fabricado idealmente con catalizador Ziegler Natta.

También se prefiere que el polímero (Bc) o (Bt) multimodal sea bimodal.

65 La capa (B) puede comprender una mezcla del copolímero (Bc) multimodal y el terpolímero (Bt) multimodal, pero preferiblemente la capa central contiene uno u otro de estos componentes.

- 5 Sin embargo, es posible que la capa central comprenda una pequeña cantidad, por ejemplo, hasta un 30 % en peso del polímero (A) multimodal de etileno como se define anteriormente en conexión con la capa (A). Lo más preferiblemente, la capa (B) comprende el copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno como el único componente poliolefínico.
- 10 Lo más preferido es que el copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodal de etileno sea producido usando un catalizador Ziegler Natta.
- 15 10 Otros componentes
- 15 Las películas de la invención pueden contener aditivos/materiales de relleno estándar. Los aditivos y materiales de relleno opcionales y las cantidades utilizadas de los mismos son convencionales en el campo de las aplicaciones de películas. Ejemplos de dichos aditivos son, entre otros, antioxidantes, estabilizadores de procesos, estabilizadores contra UV, pigmentos, rellenos, aditivos antiestáticos, agentes antibloqueo, agentes de formación de núcleo, captores de ácidos y agentes de procesamiento de polímeros (PPA).
- 20 15 Se entiende en este documento que cualquiera de los aditivos y/o rellenos puede ser agregado opcionalmente en el llamado concentrado que comprende el(los) aditivo(s) respectivo(s) junto con un polímero portador.
- 20 20 Fabricación de los polímeros multimodales
- 25 20 Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) pueden ser fabricados mezclando mecánicamente dos o más componentes poliméricos preparados por separado o, preferiblemente, mezclando in situ en un proceso de polimerización de varias etapas durante el proceso de preparación de los componentes poliméricos. Tanto la mezcla mecánica como la in situ son bien conocidas en el campo.
- 30 25 Por consiguiente, los polímeros multimodales preferidos se preparan mezclando in situ en una polimerización de múltiples etapas, es decir, dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más catalizadores de polimerización diferentes, incluidos catalizadores de sitios múltiples o duales, en una polimerización de una etapa.
- 35 30 Preferiblemente, los polímeros multimodales se producen en una polimerización de al menos dos etapas utilizando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de sitio individual (para el polímero (A) o un catalizador de Ziegler-Natta (para los polímeros (B)). Así, por ejemplo, se pueden emplear dos reactores de pasta líquida o dos reactores de fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. Preferiblemente, sin embargo, el polímero multimodal es fabricado utilizando una polimerización en pasta líquida en un reactor de bucle seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.
- 40 35 Borealis comercializa un reactor de bucle - sistema de reactor de fase gaseosa como un sistema de reactor BORSTAR. Cualquier polímero multimodal, por ejemplo el LLDPE, presente se forma por lo tanto preferiblemente en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización en bucle en pasta líquida, seguida de polimerización en fase gaseosa.
- 45 40 Las condiciones utilizadas en tal proceso son bien conocidas. Para los reactores de pasta líquida, la temperatura de reacción generalmente estará en el intervalo de 60 a 110 °C (por ejemplo, 85-110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 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, de 0.5 a 2 horas). El diluyente utilizado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100 °C. En tales reactores, si se desea, la polimerización puede efectuarse en condiciones supercríticas. La polimerización en pasta líquida también se puede llevar a cabo a granel, donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que se polimeriza.
- 50 45 Para los reactores de fase gaseosa, la temperatura de reacción utilizada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115 °C (por ejemplo, de 70 a 110 °C), la presión del reactor generalmente estará en el intervalo de 10 a 25 bar y el tiempo de residencia generalmente será 1 a 8 horas. El gas utilizado normalmente será un gas no reactivo como nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, como propano junto con monómero (por ejemplo, etileno).
- 55 50 Preferiblemente, la fracción de polímero de peso molecular más bajo se produce en un reactor de bucle de operación continua, donde el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización como se indicó anteriormente y un agente de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.
- 60 55 El componente de mayor peso molecular se puede formar después en un reactor de fase gaseosa utilizando el mismo catalizador.
- 65 60 Cuando el componente de mayor peso molecular se convierte en el segundo en una polimerización de múltiples etapas, no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, el experto puede determinar la densidad del

componente de mayor peso molecular, utilizando las ecuaciones de Kim McAuley. Por lo tanto, se puede encontrar la densidad usando KK McAuley y JF McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, junio de 1991, vol. 37, No, 6, páginas 825-835.

5 La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor.

10 Los catalizadores Ziegler-Natta preferidos para usar en la fabricación del copolímero (Bc) multimodal o terpolímero (Bt) comprenden al menos un componente de catalizador formado a partir de un compuesto de metal de transición de los Grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica (IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989), un compuesto metálico de los Grupos 1 al 3 de la Tabla Periódica (IUPAC), opcionalmente un compuesto del grupo 13 de la Tabla Periódica (IUPAC), y opcionalmente un compuesto orgánico interno, como un donador de electrones interno. Un catalizador de ZN también puede comprender otros componentes del catalizador, como un cocatalizador, también llamados activadores, y opcionalmente aditivos externos, como donadores de electrones externos.

15 15 Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados contienen preferiblemente un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio soportados sobre un soporte en partículas.

20 20 El soporte en partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina, sílice-titania o un soporte a base de MgCl₂. Preferiblemente, el soporte es sílice o un soporte a base de MgCl₂. Se dan ejemplos de tales catalizadores, entre otros en el documento WO 95/35323, el documento WO 01/55230, el documento WO 2004/000933, el documento EP 810235 y el documento WO 99/ 51646.

25 25 El catalizador Ziegler-Natta se usa junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de metales del Grupo 13, típicamente compuestos de alquilo del Grupo 13 y especialmente compuestos de alquil aluminio, donde el grupo alquilo contiene de 1 a 16 átomos de C. Estos compuestos incluyen compuestos de trialquilaluminio, como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio, haluros de alquilaluminio, como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. Los activadores especialmente preferidos son los trialquilaluminios, de los cuales se usan particularmente trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio.

30 El uso de la catálisis Ziegler Natta conduce a los amplios valores deseados de Mw/Mn.

35 Sin embargo, los polímeros de uso en la invención son materiales comercialmente disponibles.

35 35 El polímero (A) multimodal de etileno se produce preferiblemente usando un catalizador de sitio individual que comprende un compuesto (Q) organometálico.

40 40 El compuesto (Q) organometálico comprende un metal (M) de transición de los Grupos 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido. El término "un compuesto (Q) organometálico" de acuerdo con la presente invención incluye cualquier metaloceno de un metal de transición que tenga al menos un ligando orgánico (de coordinación) y exhiba la actividad catalítica solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición son bien conocidos en la técnica y la presente invención cubre compuestos de metales de los Grupos 3 al 10, por ejemplo Grupo 3 a 7, o 3 a 6, como Grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica, (IUPAC 2007), así como lantánidos o actínidos.

45 En una realización el compuesto (Q) organometálico tiene la siguiente fórmula (I):

50 (L)_mR_nMXq (I)

50 en la que

55 "M" es un metal (M) de transición metal (M) de transición de los Grupos 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007),

55 cada "X" es independientemente un ligando monoaniónico, como un ligando σ ,

60 cada "L" es independientemente un ligando orgánico que se coordina con el metal "M" de transición,

"R" es un grupo puente que une dichos ligandos (L) orgánicos,

"m" es 1, 2 o 3, preferiblemente 2

"n" es 0, 1 o 2, preferiblemente 1,

65 "q" es 1, 2 o 3, preferiblemente 2 y

m q es igual a la valencia del metal (M) de transición.

"M" es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en circonio (Zr), hafnio (Hf) y titanio (Ti), más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en circonio (Zr) y hafnio (Hf). "X" es preferiblemente un halógeno, más preferiblemente Cl.

Lo más preferiblemente, el compuesto (Q) organometálico es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, como se definió anteriormente, que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos siliilo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados son conocidos en la técnica y se divultan, entre otros, en los documentos WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

El catalizador de sitio individual más preferido es un catalizador de metaloceno, lo que significa el complejo de metaloceno catalíticamente activo, como se definió anteriormente, junto con un cocatalizador, que también es conocido como activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquilo de metal y especialmente compuestos de alquil aluminio conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados usados con catalizadores de metaloceno son oxicompuestos de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Más preferiblemente, el polímero (A) de etileno se produce utilizando, es decir, en presencia, del mismo catalizador de metaloceno. El polímero (A) multimodal de etileno puede ser producido en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica. En la zona de polimerización también se introduce etileno, opcionalmente un diluyente inerte y opcionalmente hidrógeno y/o comonómero. El componente (Ai) de polímero de etileno es producido preferiblemente en una primera zona de polimerización y el componente (Aii) de polímero de etileno es producido en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, alternativamente, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere operar las zonas de polimerización en modo de cascada. Las zonas de polimerización pueden operar en condiciones de pasta líquida, solución o fase gaseosa o sus combinaciones. Los procesos adecuados que comprenden etapas de polimerización en fase gaseosa y pasta líquida en cascada son divulgados, entre otros, en los documentos WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

Frecuentemente se prefiere eliminar del polímero los reactivos de la etapa de polimerización anterior, antes de introducirlo en la etapa de polimerización posterior. Esto se hace preferiblemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a otra.

El catalizador puede ser transferido a la zona de polimerización por cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como una pasta líquida homogénea, mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y alimentar la pasta resultante a la zona de polimerización o dejar que el catalizador se sedimente e introducir porciones de lodo catalizador así obtenido en la zona de polimerización.

La polimerización, preferiblemente del componente (Ai) de polímero de etileno, en la primera zona de polimerización es llevada a cabo preferiblemente en pasta líquida. Después, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y disperso dentro de las partículas, son suspendidas en el hidrocarburo fluido. La pasta líquida es agitada para permitir la transferencia de reactivos del fluido a las partículas.

La polimerización normalmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un hidrocarburo diluyente tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos, y el diluyente preferido es propano.

El contenido de etileno en la fase fluida de la pasta líquida puede ser de 2 a aproximadamente 50 % por mol, preferiblemente de 2 a aproximadamente 20 % por mol y en particular de 3 a aproximadamente 12 % por mol. La temperatura en la polimerización en pasta líquida es típicamente de 50 a 115 °C, preferiblemente de 60 a 110 °C y en particular de 70 a 100 °C. La presión es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar.

La polimerización en pasta líquida se puede realizar en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en pasta líquida. Dichos reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Se prefiere especialmente realizar la polimerización en un reactor de bucle. En dichos reactores, la pasta líquida circula a alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada, mediante el uso de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

Algunas veces es ventajoso llevar a cabo la polimerización en pasta líquida por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Tal operación es descrita en el documento US-A-5391654. En tal operación la temperatura es típicamente de 85 a 110 °C, preferiblemente de 90 a 105 °C y la presión es de 40 a 150 bar, preferiblemente de 50 a 100 bar.

La pasta líquida puede ser retirada del reactor de forma continua o intermitente. Una forma preferida de extracción intermitente es el uso de columnas de sedimentación en las que se permite que la pasta líquida se concentre, antes de extraer del reactor un lote de la pasta líquida concentrada. La extracción continua es combinada ventajosamente con un método de concentración adecuado, por ejemplo, como se divulga en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

Puede alimentarse hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero, como se conoce en la técnica. Además, se añaden al reactor uno o más comonómeros de alfa-olefina, por ejemplo para controlar la densidad del producto polimérico. La cantidad real de dichas alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del catalizador que se utilice y del índice de fusión (o peso molecular) y la densidad (o contenido de comonómero) deseados del polímero resultante. La polimerización, preferiblemente del componente (Aii) de polímero de etileno, en la segunda zona de polimerización se lleva a cabo preferiblemente en fase gaseosa, preferiblemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización es llevada a cabo más preferiblemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que el etileno se polimeriza junto con al menos un comonómero en presencia de un catalizador de polimerización y, preferiblemente, en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización que comprende el componente (Ai) de polímero de etileno en una corriente de gas ascendente. El reactor típicamente contiene un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado encima de una rejilla de fluidización. El lecho de polímero se fluidifica con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, eventual(es) comonómero(s), eventuales controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno, y eventual gas inerte. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Se pueden agregar uno o más de los componentes mencionados anteriormente, continuamente al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por la reacción o la extracción del producto.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser superior a la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que de otro modo no ocurriría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debería ser menor que la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que de otro modo todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización.

Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, como los monómeros y los agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas se calienta por el calor de la reacción.

El gas de fluidización sin reaccionar es retirado de la parte superior del reactor y se enfriá en un intercambiador de calor, para eliminar el calor de reacción. El gas es enfriado a una temperatura que es más baja que la del lecho, para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que se condense una parte. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación es denominado modo condensado y sus variaciones se divulgan, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible agregar agentes de condensación en la corriente de gas reciclado, como se divulga en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan al menos parcialmente en el enfriador.

Después, se comprime y se recicla el gas en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas provocadas por la reacción y la retirada del producto. Es generalmente conocido cómo analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener constante la composición. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

El catalizador puede ser introducido en el reactor de varias formas, ya sea de forma continua o intermitente. Cuando el reactor de fase gaseosa es parte de una cascada de reactores, el catalizador es usualmente dispersado dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización anterior. Las partículas de polímero pueden ser introducidas en el reactor de fase gaseosa como se divulga en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente si el reactor anterior es un reactor de pasta líquida, es ventajoso alimentar la pasta líquida directamente al lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa como se divulga en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

El producto polimérico puede ser retirado del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden usar combinaciones de estos métodos. El retiro continuo se divulga, entre otros, en el documento WO-A-

00/29452. El retiro intermitente se divulga, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

5 También pueden introducirse agente(s) antiestático(s), tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes, en el reactor de fase gaseosa, si es necesario. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar aún más la mezcla dentro del lecho fluidizado. Normalmente, el reactor de polimerización en lecho fluidizado funciona a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferiblemente de 65 a 90 °C. La presión es adecuadamente de 10 a 40 bar, preferiblemente de 15 a 30 bar. La polimerización de al menos el componente (Ai) de polímero de etileno y el componente (Aii) de polímero de etileno en las primera y segunda zonas de polimerización puede estar precedida por una etapa de prepolymerización. El propósito de la prepolymerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a baja temperatura y/o una baja concentración de monómero. Mediante la prepolymerización es posible mejorar el desempeño del catalizador en pasta líquida y/o modificar las propiedades del polímero final. El paso de prepolymerización puede ser realizado en pasta líquida o en fase gaseosa. Preferiblemente, la prepolymerización es llevada a cabo en pasta líquida, preferiblemente en un reactor de bucle. A continuación, la prepolymerización es llevada a cabo preferiblemente en un diluyente inerte, preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos.

10 La temperatura en la etapa de prepolymerización es típicamente de 0 a 90 °C, preferiblemente de 20 a 80 °C y más preferiblemente de 40 a 70 °C.

15 La presión no es crítica y es típicamente de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar. Todos los componentes del catalizador se introducen preferiblemente en la etapa de prepolymerización.

20 Preferiblemente, el producto de reacción del paso de prepolymerización es introducido después en la primera zona de polimerización. También preferiblemente, como se mencionó anteriormente, el componente de prepolymero es calculado para la cantidad del componente (Ai) de polímero de etileno. Está dentro del conocimiento de un experto en la materia adaptar las condiciones de polimerización en cada paso, así como las corrientes de alimentación y los tiempos de residencia, para obtener el polímero multimodal reivindicado de etileno (A).

25 30 El polímero (Ai) multimodal de etileno obtenido de la segunda zona de polimerización, que es preferiblemente un reactor de fase gaseosa como se describió anteriormente, es sometido a un tratamiento convencional posterior al reactor para eliminar, entre otros, los componentes que no han reaccionado.

35 40 Posteriormente, típicamente, el polímero obtenido es extrudido y transformado en pellas. La extrusión puede ser realizada de la manera generalmente conocida en la técnica, preferiblemente en un extrusor de doble huso. Un ejemplo de extrusores de doble huso adecuados es un extrusor de doble huso corrotante. Los fabrican, entre otros, Coperion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es un extrusor de doble huso contrarrotante. Estos extrusores son fabricados, entre otros, por Kobe Steel y Japan Steel Works. Antes de la extrusión, al menos una parte de los aditivos deseados, como se mencionó anteriormente, son mezclados preferiblemente con el polímero. Los extrusores incluyen típicamente una sección de fusión en la que se funde el polímero, y una sección de mezcla en la que se homogeneiza la masa fundida de polímero. La fusión y la homogeneización son logradas introduciendo energía en el polímero. El nivel adecuado de entrada de energía específica (SEI) es de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 kWh/tonelada de polímero, preferiblemente de 175 a 350 kWh/tonelada.

45 Película de la invención

50 Se prefiere si el polímero (A) multimodal forma el polímero más abundante presente dentro de la capa (A) y, opcionalmente, la capa (C), es decir, tiene el mayor porcentaje en peso. Idealmente, al menos el 60 % en peso de la capa (A) y/o la capa (C) de la película se forma a partir de un polímero multimodal, preferiblemente al menos el 70 % en peso, como al menos el 77 % en peso, preferiblemente al menos el 80 % en peso %, preferiblemente entre 80 % en peso y 100 % en peso.

55 Si está presente otro componente en las capas (A) o (C), tal como un componente de LDPE, puede estar presente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, como 2 a 15 % en peso, especialmente 7.5 a 15 % en peso. Se prefiere una capa (A) que comprenda del 1 al 20 % en peso de LDPE y del 80 al 99 % en peso de polímero (A) multimodal.

60 Las capas (A) y (C) pueden ser idénticas o diferentes.

Por lo tanto, en una realización preferida, la película de la invención comprende una capa (A) que comprende al menos el 80 % en peso del polímero (A) multimodal y opcionalmente del 1 al 20 % en peso de LDPE.

65 La capa (B) consiste preferiblemente en un único polímero (Bc) o (Bt) multimodal individual, especialmente un terpolímero (Bt) multimodal individual como único componente poliolefínico. En este sentido, el término consiste en es utilizado para excluir la presencia de otros componentes poliolefínicos. Se notará que cualquier capa de las películas de la invención puede comprender aditivos poliméricos. Además, dichos aditivos poliméricos pueden ser llevados

sobre un soporte (un concentrado) que podría ser poliolefínico. La presencia de estos componentes aditivos no está excluida por el término "consiste en".

5 Sin embargo, está dentro del alcance de la invención que la capa (B) comprenda otros componentes poliméricos. En particular, la capa (B) puede comprender pequeñas cantidades, como del 1 al 30 % en peso del polímero (A) multimodal de la capa (A). Las cantidades preferidas son del 5 al 15 % en peso.

10 Idealmente, al menos el 60 % en peso de la capa (B) de la película se forma a partir de un copolímero (Bc) o terpolímero (Bt) multimodales, preferiblemente al menos el 70 % en peso, como al menos el 77 % en peso, preferiblemente al menos el 80 % en peso. %

15 Si bien la capa (B) puede comprender otros componentes poliméricos, tampoco se prefiere. Por lo tanto, la capa (B) está preferiblemente libre de LDPE.

20 15 Sin embargo, lo más preferido es que la capa (B) esté libre del polímero multimodal de la capa (A). Lo más preferido es que la capa (B) comprenda, por ejemplo, consista en el terpolímero (Bt) multimodal.

25 Cada capa de la película de varias capas de la invención puede consistir en los polímeros definidos en las reivindicaciones. El término "consiste en" implica la ausencia de cualquier otro componente polimérico. Sin embargo, se apreciará que cualquier capa de película puede contener aditivos estándar que se pueden agregar como parte de un concentrado.

30 25 Las películas de la presente invención pueden comprender al menos 2 capas, como de 3 a 7 capas, por ejemplo, 3, 5 o 7 capas. La capa (A) es siempre una capa exterior, es decir, una capa de sellado. La capa (B) está intercalada frecuentemente entre por al menos una capa (A) y una capa (C). Puede ser que se produzca una película en un coextrusor de película de 5 capas y puede tener capas ABBBC. Las tres capas B de una película de este tipo son consideradas como una capa individual y, por lo tanto, se le considera una película de tres capas. Puede tener la estructura A-BDE-C. Tal película está dentro de la invención. Se prefieren películas de tres capas.

35 30 Si en las películas de la invención está presente una capa distinta de las capas (A), (B) o (C) como se define en este documento, esa capa puede comprender una poliolefina tal como un polietileno, en particular un LLDPE. En una construcción de cinco capas, las capas D y E, por ejemplo, pueden comprender un LLDPE. En una opción preferida, cualquier capa que no sea la capa (A) o (C) puede comprender un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en el que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más, es decir, como se define para la capa (B) en este documento.

40 35 Las películas son producidas preferiblemente mediante cualquier procedimiento convencional de extrusión de película conocido en la técnica, incluida la extrusión de película fundida y película soplada. Lo más preferiblemente, la película es una película soplada o fundida. P.ej. la película soplada es producida por extrusión a través de un troquel anular y soplado a una película tubular, formando una burbuja que se colapsa entre los rodillos de presión después de la solidificación. Despues, esta película se puede tajar, cortar o convertir (por ejemplo, con cuchillo) según se deseé.

45 40 A este respecto, se pueden utilizar técnicas convencionales de producción de película. Si la película moldeada o soplada preferible es una película de varias capas, entonces normalmente se coextruyen las diversas capas. El experto en la materia será consciente de las condiciones de extrusión adecuadas. Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. El espesor de la película no es crítico y depende del uso final.

50 45 Así, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 µm o menos, típicamente de 6 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 180 µm, por ejemplo, de 20 a 150 µm o de 20 a 120 µm. Si se desea, son posibles espesores inferiores a 100 µm, por ejemplo menos de 50 µm. También se pueden producir películas de la invención con un espesor incluso inferior a 20 µm, manteniendo buenas propiedades mecánicas.

55 50 Se prefiere que cada capa de las películas de la invención forme al menos el 10 % del espesor de la película, como al menos el 20 %. Para una película de dos capas, el espesor de la capa puede ser del 30 al 70 % en peso para cada capa, tal como del 40 al 60 % en peso para cada capa. Lo más preferido es una división uniforme de las capas (por lo tanto, 50:50 para una película de dos capas).

60 55 Para una película de tres capas, el espesor de la capa puede ser del 15 al 40 % en peso para cada capa, como del 20 al 40 % en peso para cada capa. Lo más preferido es una división uniforme de las capas (por lo tanto 33:33:33 % para una película de tres capas).

65 60 Más preferiblemente, la película de la invención tiene una fuerza de pegajosidad en caliente (fuerza de pegajosidad en caliente máxima) de 3.0 N o más, cuando se mide de acuerdo con ASTM F 1921 - 98 (2004), método B y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor). Preferiblemente, la pegajosidad en caliente es de hasta 5.0 N. Más preferiblemente, la fuerza de pegajosidad en caliente es de 3.2 a 5.0 N.

La película de la invención tiene preferiblemente un módulo de tracción (en la dirección de la máquina (MD) de 250 a 500 MPa, preferiblemente de 300 a 450 MPa, cuando se determina de acuerdo con ISO 527-1 e ISO 527-3 y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor).

5 La película tiene preferiblemente una temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente de menos de 105 °C cuando se mide de acuerdo con ASTM F 1921 - 98 (2004), método B y se mide a partir de una muestra de película (40 µm de espesor). Preferiblemente, la temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente es de 80 °C o más. Más preferiblemente, la temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente está entre 82 y 95 °C.

10 La película de la invención tiene preferiblemente una temperatura de inicio del sellado (SIT) de, por ejemplo, menos de 100 °C, más preferiblemente entre 80 °C y 97 °C. La SIT se mide con una variación de ASTM F 1921 - 12, método B, como se explica con más detalle en los ejemplos a continuación. La Temperatura de Inicio de Sellado (SIT) puede ser, por lo tanto, la temperatura para lograr una fuerza de 5 N o una fuerza IN.

15 Se prefiere que la película de la invención no se oriente en un aparato de orientación, después de su formación. Por lo tanto, no debería estirarse en la dirección de la máquina o transversal o en ambas, es decir, no es una película MDO o BOPE.

20 Aplicaciones

Las películas de la invención son utilizadas preferiblemente en el empaque de productos domésticos, alimentarios, sanitarios o de bebidas. También se prefiere la formación de sacos de transporte de trabajo pesado, películas de laminación y bolsas. En particular, las películas son útiles en aplicaciones de formado, llenado y sellado, especialmente para productos frescos.

25 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

30 Descripción de figuras

Figura 1a-d: Curvas de sellado en frío (o SIT) y curvas de Pegajosidad en Caliente para películas de 40 µm y 20 µm del ejemplo 1 de película.

35 La figura 2 muestra las propiedades de pegajosidad en caliente de las películas del ejemplo 2 de película.

40 En todas las figuras, Temp indica la temperatura de las mordazas de sellado en °C y Fuerza indica la fuerza de separación en N, los encabezados indican el tipo de configuración de prueba utilizada (es decir, SIT o Pegajosidad en Caliente) y el espesor de la película probada (ya sea 40 µm o 20 µm). Cuando el valor de espesor de película no está presente en el encabezado, se trata de una película de 40 µm.

45 Métodos de determinación

La densidad de los materiales es medida de acuerdo con ISO 1183-1:2012 (método A) en isododecano (líquido de inmersión) a 23 °C. Las muestras son preparadas mediante moldeo por compresión (CM) de placas a 180 °C, el promedio de velocidad de enfriamiento de las placas para CM es de aproximadamente 15 °C/min. Las muestras de prueba son preparadas mediante troquelado de 4 piezas con un diámetro de 40 mm.

50 Las muestras de prueba son acondicionadas durante al menos 16 h a 23 °C y 50 % de humedad relativa, antes de la prueba. La determinación de la densidad comienza 24 (± 2) horas después del moldeo por compresión.

55 Índice de fluidez (MFR) o índice de fusión (MI)

El índice de fluidez (MFR) es determinado de acuerdo con ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la viscosidad de la masa fundida del polímero. El MFR es determinado a 190 °C para PE. La carga bajo la cual se determina el índice de fluidez generalmente es indicada como un subíndice, por ejemplo, MFR₂ es medido con una carga de 2.16 kg, MFR₅ es medido con una carga de 5 kg o MFR₂₁ es medido con una carga de 21.6 kg.

60 Promedios de peso molecular, distribución de peso molecular (M_n, M_w, M_z, MWD)

65 Se determinaron promedios de peso molecular (M_z, M_w y M_n), Distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad, PDI= M_w/M_n (en la que M_n es el promedio aritmético de peso molecular y M_w es el promedio ponderado de peso molecular), por Cromatografía de Permeación en gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-12 usando las siguientes fórmulas:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

5 Para un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , en el que A_i , y M_i son el área de corte del pico cromatográfico y el peso molecular de la poliolefina (MW), respectivamente, asociados con el volumen de elución, V_i , en el que N es igual al número de puntos de datos obtenidos del cromatograma entre los límites de integración.

10 Se usó un instrumento GPC de alta temperatura, equipado con detector de infrarrojo (IR) (IR4 o IR5 de PolymerChar (Valencia, España) o refractómetro diferencial (RI) de Agilent Technologies, equipado con 3 columnas Agilent-PLgel Olexis y 1 columna Agilent-PLgel Olexis Guard. Como disolvente y fase móvil se utilizó 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di terc-butil-4-metil-fenol. El sistema cromatográfico fue operado a 160 °C ya un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 200 μ l de solución de muestra por análisis. La recopilación de datos fue realizada utilizando el software Agilent Cirrus versión 3.3 o el software de control PolymerChar GPC-IR.

15 El conjunto de columnas fue calibrado utilizando la calibración universal (de acuerdo con ISO 16014-2:2003) con 19 patrones de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 0.5 kg/mol a 11.500 kg/mol. Los estándares de PS fueron disueltos a temperatura ambiente durante varias horas. La conversión del peso molecular máximo de poliestireno a pesos moleculares de poliolefina es lograda utilizando la ecuación de Mark Houwink y las siguientes constantes de Mark Houwink:

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$$

25 $K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$$

30 Se utilizó un ajuste polinomial de tercer orden para ajustar los datos de calibración.

35 Todas las muestras fueron preparadas en el intervalo de concentración de 0.5 a 1 mg/ml y fueron disueltas a 160 °C durante 2.5 horas para PP o 3 horas para PE con agitación suave continua.

40 Contenido de comonómero (% peso y % mol) fue determinado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa.

45 Espectros registrados de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN cuantitativa en estado fundido usando un espectrómetro Bruker Avance III 500 NMR que opera a 500.13 y 125.76 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados con un cabezal de sonda giratoria de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizado de ^{13}C , a 150 °C con gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se empaquetaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de zirconio de 7 mm de diámetro exterior y se hizo girar a 4 kHz. Se eligió esta configuración principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa {klimke06, parkinson07, castignolles09}. Se empleó la excitación estándar de pulso individual utilizando el NOE con breves retrasos de reciclaje de 3 s {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05, griffin07}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro.

50 Se procesaron espectros cuantitativos $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de RMN, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los cambios químicos tienen referencia interna frente a la señal de metileno a granel (δ) a 30,00 ppm {randall89}. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno {randall89} y se calculó la fracción de comonómero como la fracción de 1-buteno en el polímero, respecto a todo monómero en el polímero.

55 Se cuantificó la cantidad de 1-buteno aislado incorporado en las secuencias EEBEE utilizando la integral de los sitios *B_2 a 39.9 ppm que representan el número de sitios informados por comonómero:

$$B = I_{*B_2}$$

60 Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonómero, es decir, la incorporación consecutiva de comonómero observada, se calculó el contenido total de comonómero de 1-buteno basándose únicamente en la cantidad de secuencias de 1-buteno aisladas:

$$B_{\text{total}} = B$$

ES 2 913 629 T3

Después se calculó la fracción molar total de 1-buteno en el polímero, como:

$$f_B = B_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}})$$

- 5 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno {randall89} y se calculó la fracción de comonómero como la fracción de 1-hexeno en el polímero, respecto a todo el monómero en el polímero.

La cantidad de 1-hexeno aislado incorporado en las secuencias de EEHEEE fue cuantificada utilizando la integral de los sitios *B4 a 38.3 ppm que representan el número de sitios informados por comonómero:

10 $H = I_{*B4}$

La cantidad de 1-hexeno incorporada consecutivamente en las secuencias de EEHHEEE fue cuantificada utilizando la integral del sitio $\alpha\alpha B4B4$ a 40.5 ppm, lo que representa el número de sitios de notificación por comonómero:

15 $HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$

La cantidad de 1-hexeno incorporada de forma no consecutiva en las secuencias de EEHEHEEE fue cuantificada utilizando la integral del sitio $\beta\beta B4B4$ a 24.7 ppm, lo que representa el número de sitios de notificación por comonómero:

20 $HEH = 2 * I_{\beta\beta B4B4}$

- 25 Debido a la superposición de las señales de los sitios *B4 y ${}^*\beta B4B4$ de 1-hexeno incorporado aislado (EEHEEE) y no consecutivo (EEHEHEEE), respectivamente, se corrige la cantidad total de incorporación de 1-hexeno aislado, en función de la cantidad de 1-hexeno no consecutivo presente:

$$H = I_{*B4} - 2 * I_{\beta\beta B4B4}$$

- 30 El contenido total de 1-hexeno fue calculado sobre la base de la suma de 1-hexeno aislado, consecutivo e incorporado de forma no consecutiva:

$$H_{\text{total}} = H + HH + HEH$$

- 35 Despues se calculó la fracción molar total de 1-hexeno en el polímero, como:

$$f_H = H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}})$$

- 40 Se cuantificó la cantidad de etileno usando la integral de los sitios de metileno ($\delta+$) a granel a 30,00 ppm. Esta integral incluía el sitio y así como los sitios $3B4$ del 1-hexeno. El contenido total de etileno fue calculado sobre la base de la integral global y compensando las secuencias observadas de 1-buteno y 1-hexeno, y grupos finales:

$$E = I_{\delta+} / 2$$

- 45 Se observaron señales características resultantes de grupos terminales saturados. Se cuantificó el contenido de dichos grupos terminales saturados, utilizando el promedio de la integral de las señales a 22.8 y 32.2 ppm asignadas a los sitios $2s$ y $3s$ respectivamente:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

- 50 La presencia de unidades de comonómero aisladas es corregida en función del número de unidades de comonómero y grupos finales saturados presentes:

$$E_{\text{total}} = E + (3/2)*B + (2/2)*H + (1/4)*HH + (3/4)*HEH + (3/2)*S$$

- 55 El porcentaje molar de incorporación de comonómero es calculado a partir de la fracción molar:

$$B [\text{mol}\%] = 100 * f_B$$

60 $H [\text{mol}\%] = 100 * f_H$

El porcentaje en peso de incorporación de comonómero es calculado a partir de la fracción molar:

$$B [\% \text{ en peso}] = 100 * (fB * 56.11) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1-(fB + fH)) * 28.05))$$

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (fH * 84.16) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1-(fB + fH)) * 28.05))$$

randall89

- 5 J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.
 klimke06
 Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382.
 parkinson07
 Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007;208:2128.
- 10 pollard04
 Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, HW, Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.
 filip05
 Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239
- 15 griffin07
 Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C. y Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, T1, T198
 castignolles09
 Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373

20 Método TREF

25 Se determinó la distribución de la composición química mediante el fraccionamiento analítico de Elución por Aumento de Temperatura como se divulga por Soares, JBP, Fractionation, En: Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 75-131, vol. 10, 2001. La separación del polímero en TREF ocurre de acuerdo con su cristalinidad en solución. Se generaron los perfiles TREF utilizando un instrumento CRYSTAF-TREF 200+ fabricado por PolymerChar S.A. (Valencia, España).

30 Se disolvió la muestra de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) a una concentración entre 1.5 y 2.0 mg/ml a 150 °C durante 180 min y se inyectaron 1.8 ml de la solución de muestra en la columna (8 mm de diámetro interior, 15 cm de longitud, rellena con material inerte, por ejemplo perlas de vidrio inertes). Después, el horno de columna fue enfriado rápidamente a 110 °C y se mantuvo a 110 °C durante 30 min con el propósito de estabilización y después se enfrió lentamente a 35 °C a una velocidad de enfriamiento constante (0.1 °C/min). Posteriormente, se eluyó de la columna el polímero con 1,2,4-triclorobenceno (estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a un caudal de 0.5 ml/min a 35 °C durante un período de 10 min seguido de un aumento de temperatura de 35 °C a 135 °C a una tasa de calentamiento constante de 0.5 °C/min con un caudal de 0.5 ml/min. Se registró la concentración del polímero durante la elución, mediante un detector de infrarrojo (que mide la absorción de C-H a una longitud de onda de 3.5 micrómetros). La respuesta del detector fue graficada en función de la temperatura. La gráfica de concentración normalizada fue presentada como fractograma junto con la señal de concentración acumulada normalizada a 100.

40 Definición de alta fracción cristalina (HCF) y baja fracción cristalina (LCF):

45 La fracción altamente cristalina (HCF) es la cantidad en % en peso de la fracción polimérica que eluirá con una temperatura de elución entre 90 °C y 110 °C, que contiene principalmente cadenas de homopolietileno o cadenas con un contenido de ramificación muy bajo.

La fracción de baja cristalinidad (LCF) es la cantidad en % en peso de la fracción de polímero con eluidos entre 35 y 90 °C.

50 Pegajosidad en caliente y SIT

Se midieron la pegajosidad en caliente, la temperatura de iniciación de la pegajosidad en caliente y la fuerza de pegajosidad en caliente, de acuerdo con la norma ASTM F 1921 - 12, método B, mientras que la SIT fue medida con una pequeña variación de la norma ASTM F 1921 - 12, método B. Se utilizaron los siguientes ajustes:

- 55 • Instrumento: Modelo J&B 4000

- Barra de sellado: Latón-níquel plano de 50x5 mm con recubrimiento de Niptef (teflón) (rugosidad superficial ~ 1 µm)
 - Medida de fuerza: Transductor piezoelectrónico de fuerza
- 5 • Medición de temperatura: 2 sistemas de calefacción separados (superior e inferior)

Tabla 1: Parámetros de sellado utilizados para las diferentes pruebas.

Parámetro	SIT	Pegajosidad en caliente	Unidades
Dimensiones de la muestra	ancho: 25 Longitud: 320	ancho: 25 Longitud: 320	[mm]
Presión de sellado	0.4	0.15	[N/mm ²]
Sellado / tiempo de residencia	1	< 25 µm: 0.5 ≥ 25 µm: 1	[seg]
Tiempo de retardo	30	0.2	[seg]
Tasa de separación de pinzas	42	200	[mm/seg]
Área de sellado	25 * 5	25 * 5	[mm]

10 Procedimiento Temperatura de inicio de sellado SIT:

3 muestras de prueba por temperatura en pasos de 5 °C (2 °C en caso de aumento/diminución bruscos) con detención de la medición en el quemado total. La temperatura de inicio de sellado (SIT) es la temperatura para lograr una fuerza de 5N (o fuerza IN).

15 Procedimiento de pegajosidad en caliente (ASTM F1921-98 (2004)):

3 muestras de prueba por temperatura en pasos de 5 °C (2 °C en caso de aumento/diminución brusca) con inicio de la medición dos pasos de temperatura por debajo de 0.2 - 0.3 N y detención en quemado completo.

20 La pegajosidad en caliente es la fuerza más alta con falla en el modo de "pelado". La temperatura de inicio de la pegajosidad en caliente (HTIT) es la temperatura para lograr la fuerza IN. La fuerza de pegajosidad en caliente es la fuerza máxima en la curva de pegajosidad en caliente.

25 La fuerza de impacto es determinada en caída de dardo (g/50 %). La caída de dardo es medida usando ASTM D1709 - 16a, método "A". Se deja caer un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro, desde una altura de 0.66 m sobre una muestra de película sujetada sobre un orificio, a una temperatura de 23 °C. Si la muestra falla, se reduce el peso del dardo y si no falla se aumenta el peso. Se prueban al menos 20 especímenes. Se calcula el peso que provoca el fallo del 50 % de las muestras y esto proporciona el valor de impacto de caída de dardo (DDI) (g). A continuación, se calcula el DDI relativo (g/µm) dividiendo el DDI por el espesor de la película.

35 Las propiedades de tensión son medidas de acuerdo con ISO 527-1/3 (modificado) a 23 °C en direcciones de la máquina y transversal. Este método se utiliza para investigar el comportamiento frente a la tensión de las películas y para determinar el módulo de tensión, la resistencia a la tensión y otros aspectos de la relación tensión/deformación por tracción en condiciones definidas. Se extiende una muestra de lados paralelos de 15 mm (muestra tipo 2) a lo largo de su eje principal a una velocidad de prueba constante de 200 mm/min hasta que la muestra se rompe. El módulo de elasticidad secante es determinado entre 0.05 % y 0.25 % de elongación con una velocidad de ensayo de 1 mm/min. La distancia inicial entre los agarres es de 100 mm, medida de acuerdo con ASTM D 882-A en muestras de película preparadas como se describe a continuación en "Preparación de muestra de película". La velocidad de prueba fue de 5 mm/min, la temperatura de prueba fue de 23°C y el ancho de la película fue de 25 mm.

40 Ejemplo 1 (polímero multimodal con componentes de homopolímero/terpolímero)

45 Se preparó un polímero multimodal en un sistema de reactor de múltiples etapas que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Un paso de prepolymerización precedió al paso de polimerización real. La etapa de prepolymerización fue realizada en pasta líquida en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 70 °C a una presión de aproximadamente 65 bar usando el catalizador de polimerización preparado de manera análoga al Ejemplo 1 del documento EP 1378528 utilizando un soporte de sílice con un tamaño medio de partícula de 25 µm y trietilaluminio como cocatalizador.

La relación molar de aluminio del cocatalizador a titanio del catalizador fue de aproximadamente 20. Se alimentó etileno en una proporción de (200 g de C₂)/(1g/catalizador). Se usó propano como diluyente y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR₂ del prepolímero a aproximadamente 10 g/10 min.

5 Se introdujeron la pasta líquida obtenida junto con el catalizador prepolimerizado y el cocatalizador de trietilaluminio, en un reactor de bucle de 500 dm³ operado a 95°C y 60 bar de presión, en el que también se introdujeron alimentaciones continuas de propano, etileno e hidrógeno, de tal manera que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 5.1 % en moles. La relación molar de H₂/C₂ en el reactor fue de 395 mol/kmol cuando se ajustaron las condiciones del proceso para formar un polímero con un MFR₂ de 400 g/10 min y una densidad de aproximadamente 10 970 kg/m³.

Se extrajo del reactor de bucle el polímero y se le introdujo en un tanque de expansión que funcionaba a una presión de 3 bares y una temperatura de 60 °C.

15 Desde el tanque de expansión, el polímero fue introducido en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, donde también se agregaron etileno adicional, comonómero de 1-buteno y 1-hexeno e hidrógeno, junto con nitrógeno como gas inerte, para producir el componente HMW en presencia del componente LMW, tal que el contenido de etileno en el gas del reactor fue de 7.3 % en moles. El reactor de fase gaseosa fue operado a una temperatura de 80 °C y una presión de 20 bar y la relación de H₂/C₂, era 10 mol/kmol, C₆/C₂ era 100 mol/kmol y C₄/C₂ 70 mol/kmol en el reactor, 20 cuando se ajustaron las condiciones del proceso para formar un polímero final que, después de recolectar el polímero, mezclarlo con aditivos y extrudirlo en pellas en un extrusor JSW CIM90P de doble huso contrarrotante, dio como resultado un polímero que tenía un MFR₂ de 0.18 g/10 min y densidad de 931 kg/m³. La división entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue 39/61. El polímero producido en la prepolimerización ascendió a aproximadamente del 0.5 al 1 % del polímero total y se calculó en la cantidad del 25 producto de bucle.

Ejemplo 2 (polímero multimodal con componentes de copolímero de buteno)

30 Se preparó un polímero multimodal en un sistema de reactor de múltiples etapas que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Un paso de prepolimerización precedió al paso de polimerización real. Se realizó la etapa de prepolimerización en pasta líquida en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 70 °C a una presión de aproximadamente 65 bar usando el catalizador de polimerización preparado de manera análoga al Ejemplo 1 del documento EP 1378528, utilizando un soporte de sílice con un tamaño medio de partícula de 25 µm y trietilaluminio como cocatalizador.

35 La relación molar de aluminio del cocatalizador a titanio del catalizador fue de aproximadamente 20. Se alimentó etileno en una proporción de (400 g de C₂)/(1g/catalizador). Se usó propano como diluyente, se alimentó 1-buteno en cantidades de (40 g de C₄)/(1 kg de C₂) y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR₂ del prepolímero a 40 aproximadamente 10 g/10 min.

45 La pasta líquida obtenida junto con el catalizador prepolimerizado y el cocatalizador de trietilaluminio fueron introducidos en un reactor de bucle de 500 dm³ operado a 85°C y 60 bares de presión, en el que también se introdujeron alimentaciones continuas de propano, hidrógeno, etileno y 1-buteno de manera que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 6.7 % en moles. La relación molar de H₂/C₂ en el reactor fue de 235 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno fue de 570 mol/kmol, cuando las condiciones del proceso se ajustaron para formar un polímero con un MFR₂ de 300 g/10 min y una densidad de aproximadamente 951 kg/m³.

50 Se extrajo del reactor de bucle el polímero y se le introdujo en un tanque de expansión que funcionaba a una presión de 3 bares y una temperatura de 60 °C.

55 Desde el tanque de expansión, el polímero fue introducido en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, donde también se agregaron etileno adicional, comonómero de 1-buteno, e hidrógeno, junto con nitrógeno como gas inerte, para producir el componente HMW en presencia del componente LMW, tal que el contenido de etileno en el gas del reactor era del 19 % en moles. El reactor de fase gaseosa fue operado a una temperatura de 80 °C y una presión de 20 bar y la relación de H₂/C₂, era 3 mol/kmol y la de C₄/C₂ era 645 mol/kmol en el reactor, cuando se ajustaron las 60 condiciones del proceso para formar un polímero final que, después de recolectar el polímero, mezclarlo con aditivos y extrudirlo en pellas en un extrusor JSW CIM90P de doble huso contrarrotante, dio como resultado un polímero que tenía una MFR₂ de 0.47 g/10 min y densidad de 922 kg/m³. La división entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue 45/55. El polímero producido en la prepolimerización ascendió a aproximadamente del 0.5 al 1 % del polímero total y se calculó en la cantidad del producto de bucle.

Ejemplo 3 (terpolímero multimodal de buteno hexeno)

Preparación de catalizador del Ejemplo 3

65

Se combinaron 130 gramos de un complejo de metalloceno de dicloruro bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)zirconio (IV) (No CAS. 151840-68-5), y 9.67 kg de una solución al 30 % de metilalumoxano comercial (MAO) en tolueno y se añadieron 3.18 kg de tolueno seco y purificado. Se añadió la solución de complejo obtenida de este modo a 17 kg de vehículo de sílice Sylropol 55 SJ (suministrado por Grace) mediante pulverización uniforme muy lenta durante 2 horas.

5 La temperatura fue mantenida por debajo de 30 °C. Se dejó reaccionar la mezcla durante 3 horas después de la adición del complejo, a 30 °C.

Polimerización

10 Se preparó un polímero multimodal en un sistema de reactor de múltiples etapas que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Un paso de prepolymerización precedió al paso de polimerización real. La etapa de prepolymerización fue realizada en pasta líquida en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 60 °C a una presión de aproximadamente 65 bar, usando el catalizador de polimerización preparado anteriormente. Se alimentó etileno en una proporción de (220 g de C₂)/(1g/catalizador). Se usó propano como diluyente, se alimentó 1-buteno en cantidades de (25 g de C₄)/(1 kg de C₂) y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar el MFR₂ del prepolymer a aproximadamente 6 g/10 min.

15 Se introdujeron la pasta líquida obtenida junto con el catalizador prepolymerizado en un reactor de bucle de 500 dm³ operado a 85 °C y 64 bar de presión, en el que también se introdujeron alimentaciones continuas de propano, hidrógeno, etileno y 1-buteno, de manera que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 4.0 % en moles. La relación molar de H₂/C₂ en el reactor fue de 0.15 mol/kmol y la relación molar de 1-buteno a etileno fue de 110 mol/kmol, cuando las condiciones del proceso se ajustaron para formar un polímero con un MFR₂ de 6 g/10 min y una densidad de aproximadamente 938 kg/m³.

20 25 Se extrajo del reactor de bucle el polímero y se le introdujo en un tanque de expansión que funcionaba a una presión de 3 bares y una temperatura de 60 °C.

30 35 Desde el tanque de expansión, se introdujo el polímero en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que también se agregaron etileno adicional, comónomer de 1-hexeno e hidrógeno, junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente HMW en presencia del componente LMW tal que el contenido de etileno en el gas del reactor era del 37 % en moles. El reactor de fase gaseosa fue operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 20 bar y la relación de H₂/C₂, era 0.4 mol/kmol y la de C₆/C₂ era 38 mol/kmol en el reactor, cuando se ajustaron las condiciones del proceso para formar un polímero final que, después de recolectar el polímero, mezclarlo con aditivos y extrudirlo en pellas en un extrusor JSW CIM90P de doble huso contrarrotante, dio como resultado un polímero que tenía una MFR₂ de 1.5 g/10 min y densidad de 918 kg/m³. La división entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue 42/58. El polímero producido en la prepolymerización ascendió a aproximadamente 1.0 a 1.8 % del polímero total y se calculó en la cantidad del producto de bucle.

Otros materiales utilizados

40 FG5190 es un LLDPE unimodal disponible de Borealis.

Exceed 1018 es un copolímero LLDPE comercial de Exxonmobil: densidad 918 kg/m³ y MFR2 de 1.0 g/10 min.

FT5230 es un LDPE MFR₂: 0.75 g/10 Densidad: 923 kg/m³ minutos;

LD150BW es un LDPE MFR₂: 0.75 g/10 Densidad: 923 kg/m³ minutos;

45 45 Las propiedades de los polímeros preparados en los ejemplos 1, 2 y 3 son descritas en la tabla 2. El TREF analítico para los polímeros es dado en la tabla 3.

Tabla 2 Propiedades del polímero

Material	Mn	Mw	Mw/Mn	C4 moles	C6 moles
Ej. 2	11450	175000	15.2	4.1	-
Ej. 1	10650	179000	16.8	0.8	1.4
Ej. 3	23900	93500	3.9	0.4	2.8

Tabla 3 Datos TREF

Muestra	temperatura SF	SF	Intervalo 1 de temperatura (°C)	Intervalo 1 de peso (%)	de en	TR2 (°C)	TR 2 (% en peso)
Ej. 1	35	11.71	35 - 90	42.1		90 - 110	47.1
Ej. 2	35	18.2	35 - 90	53.2		90 - 110	28.9
Ej. 3	35	6.86	35 - 90	64.9		90 - 110	29.5

Ejemplo de película 1: Preparación de la película

- 5 Los materiales fueron convertidos en películas A/B/A de tres capas en una línea Dr. Collin a pequeña escala, de acuerdo con los ajustes de la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4:

10

Parámetro	Valor	Unidad
Extrusor A (exterior):	25 mm / 30D	
Extrusor B (núcleo):	30 mm / 30D	
Extrusor C (interior):	25 mm / 30D	
BUR	1:2.5	
FLH	100	mm [~]
Diámetro del troquel	60	mm
Brecha de troquel	1.5	mm
Tornillo	Propósito general de tres zonas	
Producción	10	kg/h

- Perfil de temperatura de aproximadamente 190 °C en la zona 1 → 200°C en el troquel.
- La temperatura de fusión debería estar en el intervalo de 180 °C → 210 °C.

15 Construcción de la película:

- A/B/A: 25 % / 50 % / 25 % para películas de 40 µm y 20 µm.
- Capas A: 90 % en peso de Ej. 3 + 10 % en peso de FT5230.
- Capa B 100 % en peso: FG5190* o 100 % en peso Ej. 2 o 100 % en peso Ej. 1

20

Prueba de sellado

Los resultados se presentan en la tabla 5:

Tabla 5

Capa (A)	Capa central	Espesor μm	Prueba	SIT °C @5N	SIT °C @1N	HTIT °C
90% Ej 3 + 10% FT5230	FG5190*	20.00	Pegajosidad en caliente			93.3
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 2	20.00	Pegajosidad en caliente			88.5
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 1	20.00	Pegajosidad en caliente			85.1
90% Ej 3 + 10% FT5230	FG5190*	40.00	Pegajosidad en caliente			87.7
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 2	40.00	Pegajosidad en caliente			87.2
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 1	40.00	Pegajosidad en caliente			82.2
90% Ej 3 + 10% FT5230	FG5190*	20.00	sit	-	93.6	
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 2	20.00	sit	100.4	89.4	
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 1	20.00	sit	92.0	87.0	
90% Ej 3 + 10% FT5230	FG5190*	40.00	sit	95.0	88.1	
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 2	40.00	sit	95.4	86.2	
90% Ej 3 + 10% FT5230	Ej 1	40.00	sit	92.7	85.4	

*** Ejemplos comparativos**

Estos resultados se representan gráficamente en la figura 1a-d.

- 5 En la tabla 5 se puede ver que al reemplazar el material del núcleo, el desempeño del sellado se puede mejorar en el orden FG5190 → Ej. 2 → Ej. 1, ya que las temperaturas de inicio se reducen, la fuerza máxima alcanzada aumenta y

la temperatura final es generalmente más alta bajo condiciones de prueba SIT y pegajosidad en caliente. Esto es especialmente notable en películas delgadas de 20 µm.

5 Esto le da a la película de la invención la capacidad de sellar a temperaturas más bajas, permite una ventana de sellado más amplia y requiere fuerzas más altas para la deformación aumentando la integridad o robustez del sello. Dado que es especialmente notable en películas pequeñas, esto permite un mayor margen para reducir el calibre en la aplicación.

10 Ejemplo 2 de película, Alpine de 5 capas

10 Se alimentó el material de la capa de sellado (90 % en peso Ej. 3) + 10 % en peso de LDPE (LD150BW) solo a los extrusores A y C, se alimentó material central idéntico a los extrusores B, C y E, donde el extrusor C era más grande, 90 mm frente a 45 mm para los otros.

15 Película 1: (A + 10 % LD) / B / B / B / (A + 10 % LD) (La película es ABDEC)

Se prepararon algunas películas comparativas utilizando 90 % en peso de Exceed 1018 + 10 % LDPE (LD150BW) como capa A.

20 A continuación se esbozan los ajustes de producción de la línea de película Alpine de 5 capas.

Tabla 6: Ajustes de producción Alpine de 5 capas.

Parámetro	Valor	Unidad
Extrusor de capas A/C (exterior):	65	milímetro
Extrusor de capas B/E (núcleo):	65	milímetro
Extrusor de capa D (núcleo):	90	milímetro
BUR	1:2.5	
FLH	~800	milímetro
Diámetro del troquel	400	milímetro
Brecha de troquel	1.8	milímetro
Rendimiento	400	kg/h
Corte	57.4	m/min
Medidor de peso	116.1	g/m

25 • Distribución de espesores

- 20 % / 20 % / 20 % / 20 % / 20 %
- A/B/B/B/A
- A: 8 µm (20 %) / B: 24 µm (60 %) / A: 8 µm (20 %)

30 • Perfil de temperatura del extrusor °C

- 30-190-190-190-190-190-195-195-195

35 • Temperatura del troquel °C

- 205-205-205-205-205-205

Resultados

40 El desempeño de los materiales fue probado como se indicó anteriormente y se muestra en la figura 2. El desempeño de sellado y las propiedades de la película extendida se muestran en la tabla 7. En la tabla 7 y la figura 2 se puede ver que el cambio de la capa de sellado del Exceed 1018 comparativo al Ej. 3 de la invención, mientras todavía se usa el Ej. 2 como material central, mejora significativamente el desempeño de pegajosidad en caliente, porque el sellado se inicia a una temperatura mucho más baja y tiene una meseta de fuerza por encima de IN para un intervalo de temperatura mucho más largo, lo que significa que las películas del polímero (Ej. 3) de la capa de sellado de la invención puede ser producido a temperaturas más bajas y con una ventana más amplia e integridad o robustez del sello.

El cambio adicional de Ej. 2 a Ej. 1 como material central reduce adicionalmente la temperatura de iniciación y aumenta la región de meseta de fuerza por encima de IN, lo que mejora aún más el rendimiento del sellado.

- 5 En la Tabla 8, se puede ver además que el cambio del núcleo al material de Ej. 1 mejora el equilibrio general de propiedades, aumentando el DDI lo que mejora la tenacidad de la película y aumenta la rigidez de la película, lo que permite una mayor capacidad de porte de carga y aumenta el margen para reducir el calibre (es decir, las películas más delgadas deben soportar la misma carga, por lo que necesitan un módulo más alto).
- 10 En resumen, las películas de la invención permiten un mejor equilibrio de propiedades, con un desempeño de sellado mejorado de inicio más bajo, fuerzas de sellado más altas y ventana de sellado más grande, en combinación con mayor rigidez y buena tenacidad.

Tabla 7: Propiedades de película extendida de la conversión de 5 capas de Alpine.

Material A de capa		90 % en peso Exced 1018*	90 % en peso Ej. 3	90 % en peso Ej. 3
Capa A de LDPE (LD150BW)	[%]	10	10	10
Centro		Ej. 2	Ej. 2	Ej. 1
HTIT temp a fuerza IN	°C	98	88	84
Fuerza de pegajosidad en caliente	N	2.5	3.3	4.5
Módulo de tensión MD	MPa	278	280	382
Módulo de tensión TD	MPa	348	364	502
DDI F50	gramo	313	220	307

* Ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Una película de varias capas que comprende al menos dos capas, una capa (B) y una capa (A) exterior, en la que la capa (A) exterior comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y en el que dicha capa (B) comprende un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos,
- 5 en la que el polímero multimodal de etileno de la capa (A) tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8; y
- 10 en la que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno de la capa (B) tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más.
- 15 2. Una película de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos tres capas, una capa (B) central y dos capas (A) y (C) exteriores, en la que al menos la capa (A) comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, cuyo polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8; y comprendiendo dicha capa (B) central un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10 o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en la que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene un densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más.
- 20 3. La película de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en la que la capa (A) exterior comprende al menos el 80 % en peso del polímero multimodal de etileno.
- 25 4. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (A) exterior comprende del 1 al 20 % en peso de LDPE.
5. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende sólo dos o tres capas.
- 30 6. Una película como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (B) comprende un terpolímero multimodal de etileno.
- 35 7. Una película como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (B) comprende al menos el 70 % en peso de copolímero o terpolímero multimodal de etileno, preferiblemente al menos el 80 % en peso.
- 40 8. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (B) comprende además del 1 al 30 % en peso, preferiblemente del 5 al 15 % en peso de un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, cuyo polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8.
- 45 9. Una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero multimodal de etileno de la capa (A) tiene una o más de las características:
- a) MFR₂ de 0.5 a 10 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190 °C bajo 2.16 kg de carga);
- b) MFR₂₁/MFR₂ de 13 a 35 (MFR₂₁ a 190 °C con una carga de 21.6 kg);
- c) MWD de 5 o menos.
- 50 10. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero multimodal de etileno de la capa (A) comprende 1-buteno y 1-hexeno, en particular en la que el polímero multimodal de etileno comprende un componente (i) de copolímero de etileno buteno y un componente (ii) de copolímero de etileno hexeno, donde buteno/hexeno son los únicos comonómeros presentes en el componente respectivo.
- 55 11. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa (B) comprende un terpolímero bimodal de etileno/1-buteno/alfa-olefina C6-C10, que puede comprender:
- (i) un homopolímero de bajo peso molecular de etileno y
- (ii) un terpolímero de mayor peso molecular de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina C6-C10, por ejemplo 1-hexeno; o
- 60 (i) un copolímero de peso molecular más bajo, de etileno y 1-buteno o un copolímero de peso molecular más bajo, de etileno y una alfa-olefina C6-C10;
- y
- (i) un copolímero de mayor peso molecular de etileno y 1-buteno, si el polímero (i) de menor peso molecular es un copolímero de etileno y una alfa olefina C6-C10, o un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa olefina C6 -C10.

12. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una temperatura de inicio del sellado de menos de 100 °C.
- 5 13. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene una fuerza de pegajosidad en caliente de 3.20 N o más.
- 10 14. Una película de varias capas como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 13, en la que el polímero multimodal de etileno de la capa (A) comprende un mínimo de 20 % en peso que eluye en TREF en el intervalo de temperatura de 90 a 110 °C; y el copolímero o terpolímero multimodal de etileno de la capa (B) comprende un mínimo de 20 % en peso que eluye en TREF (método de Fraccionamiento por Elución con Aumento de Temperatura como se divulga en la descripción) en el intervalo de temperatura de 90 a 110 °C.
- 15 15. La película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un espesor de 10 a 100 **11m**.
16. Un proceso para la preparación de una película de varias capas como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 13 que comprende:
- 20 coextrusión de (I) una primera composición que comprende un polímero multimodal de etileno con al menos dos comonómeros diferentes seleccionados entre alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, cuyo polímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 935 kg/m³, y un Mw/Mn de 2 a 8 para formar una capa (A) exterior; y (II) una segunda composición que comprende un copolímero multimodal de etileno, de etileno y un comonómero C4-10, o un terpolímero multimodal de etileno, de etileno y al menos dos comonómeros C4-10, o una mezcla de los mismos, en la que dicho copolímero o terpolímero multimodal de etileno tiene una densidad de 910 a 940 kg/m³ y un Mw/Mn de 9 o más; para formar una capa (B); y soplado o fundición del coextrudido para formar dicha película de varias capas.
- 25
- 30

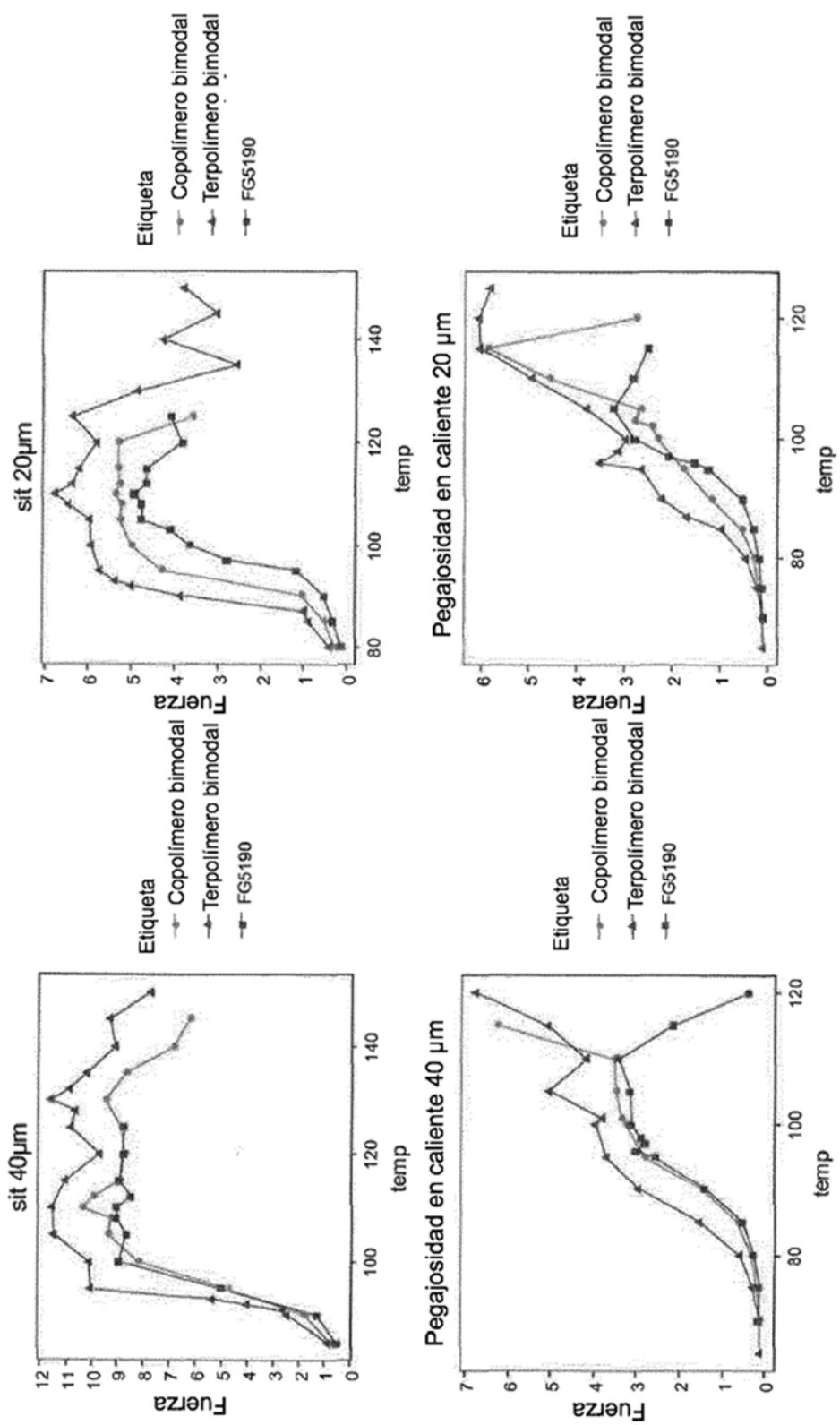


Figura 1

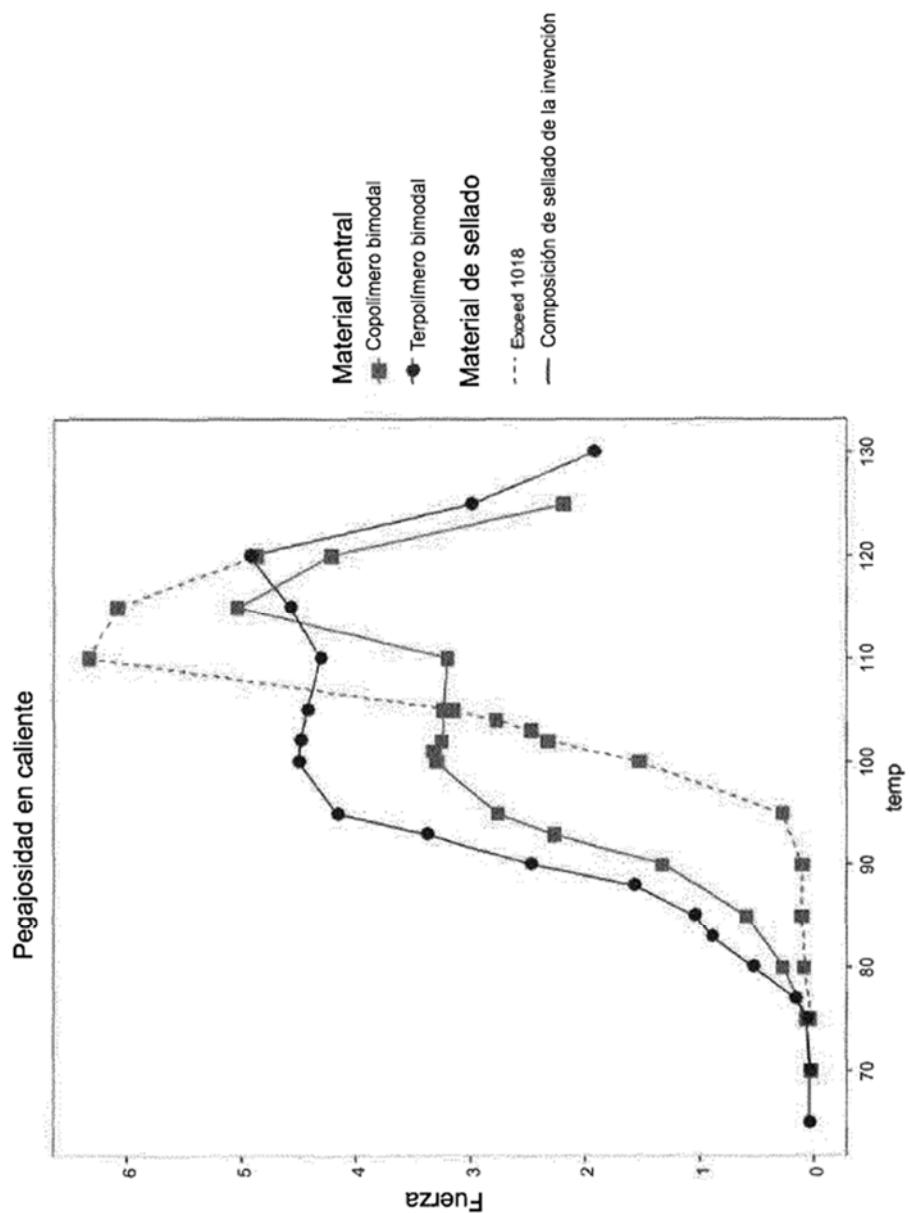


Figura 2