

COMPOSICIÓN DE RESINA PARA RECUBRIMIENTO POR EXTRUSIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en general a
5 composiciones de resina y en algunos aspectos, a
composiciones de resina para recubrimiento por extrusión que
proporciona alto desempeño de adherencia caliente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se sabe que el polietileno de baja densidad (LDPE)
10 elaborado por polimerización de alta presión de etileno con
iniciadores de radical libre así como también polietileno de
baja densidad lineal homogéneo o heterogéneo (LLDPE) y
polietileno de ultra baja densidad lineal (ULDPE) elaborado
por la copolimerización de etileno y α -olefinas con
15 catalizadores coordinación de metalloceno o Ziegler (metal de
transición) a presiones bajas a medias, pueden ser usados,
por ejemplo, para recubrir sustratos por extrusión tales como
tableros de papel, papel, y/o sustratos poliméricos; para
preparar película colada por extrusión para aplicaciones
20 tales como pañales desechables y envasado de alimentos; y
para preparar perfiles de extrusión tales como enchaquetado
de cable y alambre. Sin embargo, aunque el LDPE en general
presenta excelente procesabilidad por extrusión y altos
índices de extracción por extrusión, las composiciones de
25 extrusión de LDPE carecen típicamente de suficiente

resistencia al abuso y dureza para muchas aplicaciones. Para propósitos de colada por extrusión y recubrimiento por extrusión, esfuerzos por mejorar las propiedades de abuso proporcionando composiciones de LDPE que tienen altos pesos
5 moleculares (es decir, que tienen índice de fusión, I₂, de menos de aproximadamente 2 g/10min) no son en general efectivos puesto que tales composiciones tienen también mucha resistencia a la fusión para ser exitosamente extraídos a altas velocidades de línea.

10 Mientras las composiciones de extrusión de LLDPE y ULDPPE ofrecen propiedades mejoradas de dureza y resistencia al abuso, y las composiciones de extrusión de MDPE (polietileno de densidad media) ofrecen resistencia de barrera mejorada (contra, por ejemplo, permeación a la grasa
15 y humedad), estos polímeros de etileno lineal presentan típicamente inestabilidad a la extracción y cuello alto inaceptablemente alto; también presentan típicamente procesabilidad de extrusión relativamente pobre comparada con LDPE puro. Una proposición comúnmente usada en la industria
20 es mezclar LDPE con LLDPE. Mientras la adición de LLDPE a LDPE proporciona algún mejoramiento en la funcionalidad, mejoramientos adicionales podrían ser deseables. Un área de interés es el desempeño sellante mejorado especialmente en la resistencia a la adherencia caliente para estructuras de capa
25 múltiple mejoradas que podrían ser usadas, por ejemplo, en

envasado líquido. Mientras algunas resinas existentes proporcionan excelente desempeño sellante, tales resinas pueden ser de costos prohibidos para algunas aplicaciones o par algunos convertidores de película.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención utiliza polímeros a base de etileno que pueden proporcionar propiedades sellantes deseables (por ejemplo, resistencia a la adherencia caliente) cuando se incorporan en estructuras de película. Por ejemplo, en algunas modalidades, las composiciones de resina de la presente invención proporcionan adherencia deseable a la adherencia caliente a través de un amplio intervalo de temperaturas, con una temperatura de inicio de ello caliente relativamente baja, y a una densidad no muy baja.

15

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende (a) un primer polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0.900 hasta 0.915 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y un índice de fusión (I_2) de 5.0 hasta 25 gramos/10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$), en donde el polietileno de baja densidad lineal es una mezcla de al menos dos componentes: (i) 20-40% en peso de un segundo polietileno de baja densidad lineal, en donde el segundo polietileno de baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado que tiene una densidad de 0.870-0.895 g/cm^3 y un índice de fusión de 2.0-

25

6.0 g/10 min; y (ii) 60-80% en peso de un tercer polietileno de baja densidad lineal, en donde la densidad del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.02 g/cm^3 mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal y en donde el índice de fusión (I_2) del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos dos veces el índice de fusión (I_2) del segundo polietileno de baja densidad lineal.

Estas y otras modalidades son descritas en más detalle en la Descripción Detallada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 ilustra los resultados de la prueba de adherencia caliente descrita en los Ejemplos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A menos que se especifique de otro modo en la presente, los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en $^{\circ}\text{C}$.

El término "composición", como se usa en la presente, incluye material(es) los cuales comprenden la composición, así como también productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "que comprenden", y derivados de los mismos, no se pretende para excluir la presencia de algún componente, etapa o procedimiento adicional, si o no el mismo

es descrito en la presente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente a través del uso del término "que comprenden" pueden incluir algunos aditivos, adyuvante o compuesto adicional, sea
5 polimérico o de otro modo, a menos que se declare de otro modo a lo contrario. Por el contrario, el término, "que consiste esencialmente de", excluye del alcance de cualquier mención exitosa de algún otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales a
10 la operabilidad. El término "que consiste de" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o listado específicamente.

El término "polímero", como se usa en la presente, se refiere a un compuesto polimérico preparado por
15 polimerización de monómeros, sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero de este modo, abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de solamente un tipo de monómero, con el entendimiento de que las cantidades rastro de impurezas
20 pueden ser incorporadas en la estructura polimérica), y el término interpolímero como se define en la presente posteriormente. Las cantidades rastro de impurezas pueden ser incorporadas en y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero", como se usa en la
25 presente, se refiere a un polímero preparado por la

polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero de este modo, incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros), y polímeros
5 preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros. El término "polímero", como se usa en la presente, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero de este modo abarca el término
10 "homopolímero", usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de solamente un tipo de monómero, así como también "copolímero" el cual se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes.

15 "Polietileno" debe significar polímeros que comprende más de 50% en peso de unidades las cuales han sido derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (significando unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno
20 conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); Polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); Polietileno de ultra baja densidad lineal (ULDPE); Polietileno de muy baja densidad (VLDPE); polietileno de baja densidad lineal catalizado de sitio único, que incluye tanto
25 resinas de baja densidad lineal como sustancialmente lineal

(m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos materiales de polietileno en general se conocen en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles en el entendimiento de las diferencias entre algunas de estas diferentes resinas de polietileno.

El término, "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en la presente, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoría de monómero de etileno (con base en el peso del interpolímero), y al menos una α -olefina.

El término "LDPE" también puede ser referido como "polímero de etileno a alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para significar que el polímero es parcialmente o completamente homopolimerizado o copolimerizado en reactores tubulares o de autoclave a presiones arriba de 14,500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el documento US 4,599,392, el cual está de este modo incorporado por referencia). Resinas de LDPE típicamente tienen una densidad en el intervalo de 0.916 hasta 0.940 g/cm³.

El término "LLDPE", incluye ambas resinas elaboradas usando los sistemas catalizadores Ziegler-Natta tradicionales, así como también catalizadores de sitio único

tales como metallocenos (algunas veces referidos como "m-LLDPE") e incluyen copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPEs contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPEs e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales los cuales son además definidos en la Patente Estadounidense 5,272,236, Patente Estadounidense 5,278,272, Patente Estadounidense 5,582,923 y Patente Estadounidense 5,733,155; las composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificado tales como aquellas en la Patente Estadounidense No. 3,645,992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como aquellos preparados de conformidad con los procesos descritos en la Patente Estadounidense No. 4,076,698; y/o mezclas de los mismos (tales como aquellos descritos en el documento US 3,914,342 o US 5,854,045). Los LLDPEs pueden ser elaborados mediante polimerización en fase de gas, fase de solución o suspensión o cualquier combinación de los mismos, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica con reactores de fase de suspensión y gas siendo más preferidos.

El término "MDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades desde 0.926 hasta 0.940 g/cm³. El "MDPE" es típicamente elaborado usando cromo o catalizadores de Ziegler-Natta o usando metalloceno, geometría restringida, o

catalizadores de sitio único, y típicamente tienen una distribución de peso molecular ("MWD") mayor de 2.5.

El término "HDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades mayores de aproximadamente 0.940 g/cm^3 , las cuales son en general preparados con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o aún catalizadores de metalloceno.

Las composiciones de la presente invención pueden ser proporcionadas como resinas que pueden ser usadas en varias estructuras de película (por ejemplo, una película, una capa en estructura de película de capa múltiple, etc.). Las composiciones de la presente invención pueden, por ejemplo, proporcionar adherencia caliente relativamente alta cuando se incorporan en una capa de una estructura de película de capa múltiple sin una reducción significativa en la densidad total de la capa. Una de las desventajas de los intentos anteriores para proporcionar composiciones de resina con adherencia caliente superior fue aquella requerida para una reducción significativa en densidad. Las composiciones de resina de la presente invención combinan ventajosamente una fracción relativamente pequeña de un polietileno de baja densidad lineal con una densidad muy baja y un índice de fusión relativamente bajo (I_2) con un polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad superior y un índice de fusión superior (I_2). Las composiciones de resina de la

presente invención pueden tener una densidad total y un índice de fusión total que facilita el empleo de las composiciones en las aplicaciones de recubrimiento por extrusión, aplicaciones de laminación por extrusión, 5 aplicaciones de película colada, y/u otras aplicaciones.

Como se indica anteriormente, en algunas modalidades, la presente invención proporciona una composición que comprende (a) un primer polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0.900 hasta 0.915 10 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y un índice de fusión (I_2) de 5.0 hasta 25 gramos/10 minutos (g/10 min), en donde el polietileno de baja densidad lineal es una mezcla de al menos dos componentes: (i) 20-40% en peso de un segundo polietileno de baja densidad lineal, en donde el segundo 15 polietileno de baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado que tiene una densidad de 0.870-0.895 g/cm^3 y un índice de fusión de 2.0-6.0 g/10 min ; y (ii) 60-80% en peso de un tercer polietileno de baja densidad lineal, en donde la densidad del tercer 20 polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.02 g/cm^3 mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal y en donde el índice de fusión (I_2) del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos dos veces el índice de fusión (I_2) del segundo polietileno de 25 baja densidad lineal.

La composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más modalidades como se describe en la presente.

En algunas modalidades, el tercer polietileno de
5 baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado, mientras en otras modalidades, el tercer polietileno de baja densidad lineal es un polímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado.

En una modalidad, el primer polietileno de baja
10 densidad lineal tiene un índice de fusión (I_2) de 10 hasta 20 g/10 mins.

En una modalidad, el segundo polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0.890 g/cm³ o menos.

El segundo polietileno de baja densidad lineal, en
15 una modalidad tiene un índice de fusión de 3.0 hasta 5.0.

En una modalidad, la densidad del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.024 g/cm³ mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal. La densidad del tercer polietileno de baja
20 densidad lineal, en una modalidad, es al menos 0.026 g/cm³ mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal.

En una modalidad, una composición de la presente invención comprende además 1 hasta 99 por ciento en peso de un
25 polietileno de baja densidad a alta presión.

Una composición de la presente invención, en una modalidad, comprende 10 hasta 90 por ciento en peso de el primer polietileno de baja densidad lineal.

En una modalidad, una composición de la presente
5 invención comprende además un componente de resina más en adición al primer polietileno de baja densidad lineal.

En una modalidad, una composición de la presente invención comprende además uno o más aditivos. En varias modalidades, uno o más aditivos se seleccionan a partir del
10 grupo que consiste de antioxidantes, fosfitos, aditivos adherentes, pigmentos, colorantes, rellenos, nucleadores, clarificadores, o combinaciones de los mismos.

Como se indica anteriormente, en algunas modalidades, una composición de la presente invención es
15 adecuada para uso, o adaptada para uso, en aplicaciones de recubrimiento por extrusión, aplicaciones de laminación por extrusión, aplicaciones de película colada, y/u otras aplicaciones.

Algunas modalidades de la presente invención se
20 refieren a una capa de película formada de cualquiera de las composiciones inventivas como se describe en la presente. Algunas modalidades de la presente invención se refieren a una película que comprende al menos una capa de película formada de cualquiera de las composiciones inventivas como se
25 describe en la presente. Algunas modalidades de la presente

invención se refieren a un artículo que comprende al menos una capa de película formada de cualquiera de las composiciones inventivas como se describe en la presente.

Las composiciones de la presente invención
5 comprenden un primer polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que es una mezcla de al menos dos componentes, un segundo polietileno de baja densidad lineal y un tercer polietileno de baja densidad lineal. Las mezclas preferidas para elaborar el primer polietileno de baja densidad lineal
10 usadas en las composiciones de la presente invención pueden ser preparadas por cualquiera de los medios adecuados conocidos en la técnica que incluyen mezclado en seco por tambor, alimentación por peso, mezclado de solvente, mezclado por fusión mediante extrusión de rama lateral o compuesto, o
15 similares, así como también combinaciones de los mismos.

El primer LLDPE puede comprender hasta 100 por ciento en peso de la composición. Como se discute abajo, en algunas modalidades, la composición puede comprender un segundo polietileno y/u otros componentes. En algunas
20 modalidades donde se usan otros componentes, el primer LLDPE puede comprender al menos 10 por ciento en peso del primer LLDPE. Todos los valores y subintervalos individuales desde 10 hasta 100 por ciento en peso (% en peso) están incluidos en la presente y se describen en la presente; por ejemplo, la
25 cantidad del primer polietileno de baja densidad lineal puede

ser desde un límite inferior de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, o 90 % en peso hasta un límite superior de 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, o 100 % en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer polietileno de baja densidad lineal puede ser
5 desde 10 hasta 100 % en peso, o en la alternativa, desde 10 hasta 90 % en peso, o en la alternativa, desde 20 hasta 80 % en peso, o en la alternativa desde 30 hasta 70 % en peso.

En algunas modalidades, el primer LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0.900 hasta 0.915 g/cm³. Por
10 ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0.900, 0.902, 0.904, 0.906, 0.908, o 0.910 g/cm³, hasta un límite superior de 0.908, 0.910, 0.912, 0.914, o 0.915 g/cm³.

En una modalidad, el primer LLDPE tiene un índice de fusión (I₂) desde 5.0 hasta 25 g/10 minutos. En algunas
15 modalidades, el primer LLDPE tiene un índice de fusión (I₂), desde 10 hasta 20 g/10 minutos, o desde 10 hasta 15 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I₂) puede ser desde un límite inferior de 5.0, 10, 15, o 20 g/10 minutos, hasta un límite superior de 15, 20, o 25 g/10 minutos.

20 En algunas modalidades el primer LLDPE tiene un índice de ramificación de distribución de composición (CDBI) de 50 hasta 80. El primer LLDPE, en algunas modalidades, tiene un CDBI de 50 hasta 70.

El primer LLDPE puede ser una mezcla física de
25 materiales ecos, con mezclado por fusión subsecuente, o el

primer LLDPE puede ser elaborado *in situ*, como se describe y reivindica en la Patente Estadounidense No. 5,844,045, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia.

5 Un segundo LLDPE es un primer componente del primer LLDPE. El segundo LLDPE puede comprender hasta 40 por ciento en peso del primer LLDPE. En algunas modalidades, el segundo LLDPE puede comprender al menos 20 por ciento en peso de la composición. Todos los valores y subintervalos individuales
10 desde 20 hasta 40 por ciento en peso (% en peso) están incluidos en la presente y se describen en la presente; por ejemplo, la cantidad del segundo polietileno de baja densidad lineal puede ser desde un límite inferior de 20, 22, 24, 26, 28, o 30 hasta un límite superior de 30, 32, 34, 36, 38, o 40
15 % en peso. Por ejemplo, la cantidad del segundo polietileno de baja densidad lineal puede ser desde 22 hasta 38 % en peso, o en la alternativa, desde 26 hasta 34 % en peso.

 El segundo LLDPE es preferiblemente un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado.
20 En una modalidad, la α -olefina tiene menos de, o igual a, 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente 3 hasta 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 hasta 8 átomos de carbono. Comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, pero no se limitan a,
25 propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-

octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Uno o más comonómeros de α -olefina pueden, por ejemplo, ser seleccionados a partir del grupo que consiste de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o en la alternativa, a partir
5 del grupo que consiste de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además 1-hexeno y 1-octeno.

Los polímeros a base de etileno homogéneos (por ejemplo, interpolímeros de etileno/ α -olefina) tienen una distribución de ramificación uniforme, es decir,
10 sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma cantidad de comonómero incorporada en cada una. Los índices de ramificación de distribución de composición (CDBI) han sido usados para caracterizar las distribuciones de ramificación (u homogeneidad o heterogeneidad) y pueden ser
15 determinadas de conformidad con la Patente Estadounidense No. 5,246,783 usando el dispositivo descrito en la Patente Estadounidense No. 5,008,204, las descripciones de cada una de las cuales están incorporadas en la presente por referencia. El CBI para los polímeros heterogéneos es entre
20 30 y 70, mientras el CDBI para polímeros homogéneos es entre 80 y puede ser tan alto como 100.

En algunas modalidades, el segundo LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0.870 hasta 0.895 g/cm³. El segundo LLDPE, en algunas modalidades, tiene una densidad de
25 0.890 g/cm³ o menos. Por ejemplo, la densidad puede ser desde

un límite inferior de 0.870, 0.875, 0.880, o 0.885 g/cm³, hasta un límite superior de 0.890 o 0.895 g/cm³.

En una modalidad, el segundo LLDPE tiene un índice de fusión (I_2) desde 2.0 hasta 6.0 g/10 minutos. En algunas modalidades, el segundo LLDPE tiene un índice de fusión (I_2), desde 3.0 hasta 5.0 g/10 minutos. Por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 2.0, 2.5, 3.0, o 3.5 g/10 minutos, hasta un límite superior de 4.5, 5.0, 5.5, o 6.0 g/10 minutos.

Como se expone anteriormente, el segundo LLDPE combina una densidad muy baja con un índice de fusión relativamente bajo. El segundo LLDPE preferiblemente tiene una densidad de 0.870 hasta 0.895 g/cm³ y un índice de fusión (I_2) de 2.0 hasta 6.0 g/10 minutos, más preferiblemente una densidad 0.870 hasta 0.890 g/cm³ y un índice de fusión de 3.0 hasta 5.0 g/cm³.

Un segundo componente del primer LLDPE es un tercer LLDPE. El tercer LLDPE tiene una densidad superior e índice de fusión superior que el segundo LLDPE y es una parte más grande del primer LLDPE con base en el porcentaje en peso como se expone abajo.

El tercer LLDPE puede comprender hasta 80 por ciento en peso del primer LLDPE. En algunas modalidades, el tercer LLDPE puede comprender al menos 60 por ciento en peso del primer LLDPE. El tercer LLDPE preferiblemente comprende 60

hasta 80 por ciento en peso del primer LLDPE. Todos los valores y subintervalos individuales desde 60 hasta 80 por ciento en peso (% en peso) están incluidos en la presente y se describen en la presente; por ejemplo, la cantidad del
5 tercer polietileno de baja densidad lineal puede ser desde un límite inferior de 60, 62, 64, 66, 68, o 70 hasta un límite superior de 70, 72, 74, 76, 78, o 80 % en peso. Por ejemplo, la cantidad del tercer polietileno de baja densidad lineal puede ser desde 62 hasta 78 % en peso, o en la alternativa,
10 desde 66 hasta 74 % en peso.

El tercer LLDPE es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una modalidad, la α -olefina tiene menos de, o igual a, 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina pueden tener preferiblemente tienen 3 hasta 10
15 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 hasta 8 átomos de carbono. Comonómeros de α -olefina ejemplares incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Uno o más comonómeros de α -olefina pueden, por ejemplo, ser
20 seleccionados a partir del grupo que consiste de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o en la alternativa, a partir del grupo que consiste de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además 1-hexeno y 1-octeno.

El tercer LLDPE puede ser heterogéneamente
25 ramificado u homogéneamente ramificado, pero es

preferiblemente homogéneamente ramificado. Los polímeros a base de etileno homogéneos tienen una distribución de ramificación uniforme, es decir, sustancialmente todas las moléculas de polímero tienen la misma cantidad de comonomero incorporado en cada una. Los polímeros a base de etileno heterogéneamente ramificados (por ejemplo, interpolímeros de etileno/ α -olefina) son típicamente producidos usando sistemas catalizadores tipo Ziegler/Natta, y tienen más comonomeros distribuido en las moléculas de peso molecular inferior del polímero. Los índices de ramificación de distribución de composición (CDBI) han sido usados para caracterizar distribuciones de ramificación (u homogeneidad o heterogeneidad) y pueden ser determinados de conformidad con la Patente Estadounidense No. 5,246,783 usando el dispositivo descrito en la Patente Estadounidense No. 5,008,204, las descripciones de cada una de las cuales son incorporadas en la presente por referencia. Los CDBI para polímeros heterogéneos es entre 30 y 70, mientras los CDBI para polímeros homogéneos es entre 80 y pueden ser tan altos como 100.

En algunas modalidades, el tercer LLDPE tiene una densidad que es al menos 0.02 g/cm^3 mayor de la densidad del segundo LLDPE. El tercer LLDPE, en algunas modalidades, tiene una densidad que es al menos 0.024 g/cm^3 mayor de la densidad del segundo LLDPE. En algunas modalidades, el tercer LLDPE

tiene una densidad que es al menos 0.026 g/cm^3 mayor de la densidad del segundo LLDPE. En algunas modalidades, la densidad del tercer LLDPE está en el intervalo de 0.900 hasta 0.930 g/cm^3 . El tercer LLDPE, en algunas modalidades, tiene
5 una densidad de 0.890 g/cm^3 o más, preferiblemente 0.900 g/cm^3 o más, más preferiblemente 0.910 g/cm^3 o más. La densidad del tercer LLDPE está en el intervalo de 0.910 hasta 0.920 g/cm^3 en algunas modalidades. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0.900 , 0.905 , 0.910 , 0.915 o
10 0.920 g/cm^3 , hasta un límite superior de 0.910 , 0.915 , 0.920 , 0.925 , o 0.930 g/cm^3 .

En algunas modalidades, el tercer LLDPE tiene un índice de fusión (I_2) que es al menos dos veces el índice de fusión del segundo LLDPE. El tercer LLDPE, en algunas
15 modalidades, tiene un índice de fusión (I_2) que es al menos tres veces el índice de fusión del segundo LLDPE. En algunas modalidades, el tercer LLDPE tiene un índice de fusión (I_2) que es al menos cuatro veces el índice de fusión del segundo LLDPE. En algunas modalidades, el tercer LLDPE tiene un
20 índice de fusión (I_2) desde 10 hasta 30 g/10 minutos . En algunas modalidades, el tercer LLDPE tiene un índice de fusión (I_2), desde 15 hasta 25 g/10 minutos . Por ejemplo, el índice de fusión (I_2) puede ser desde un límite inferior de 10 , 12.5 , 15 , 17.5 , 20 , 22.5 , o 25 g/10 minutos , hasta un
25 límite superior de 20 , 22.5 , 25 , 27.5 , o 30 g/10 minutos .

Como se expone anteriormente, el tercer LLDPE combina una densidad que es al menos 0.020 g/cm^3 superior que el segundo LLDPE con un índice de fusión (I_2) el índice de fusión (I_2) del segundo LLDPE.

5 El primer LLDPE puede comprender otros componentes en algunas modalidades.

En adición al primer LLDPE, las composiciones de la presente invención pueden comprender otros componentes en algunas modalidades. En algunas modalidades, las
10 composiciones de la presente invención pueden comprender además una segunda resina de polietileno, tal como otro interpolímero de etileno/ α -olefina. Por ejemplo, las composiciones de la presente invención, en algunas modalidades, pueden comprender un LDPE (es decir, un
15 polietileno de baja densidad, a alta presión). El LDPE puede comprender 1 hasta 99 por ciento en peso de la composición total, alternativamente desde 3 hasta 50 por ciento en peso de la composición total, alternativamente desde 10 hasta 40 por ciento, más preferiblemente desde 15 hasta 35 por ciento.
20 En general a más de la resina LDPE la cual puede ser incluida, menos el primer LLDPE puede ser necesario para lograr buenas propiedades de cuello. Tales materiales de LDPE son bien conocidos en la técnica e incluyen resinas elaboradas en autoclave o reactores tubulares. Los LDPE
25 preferidos para uso como la segunda resina de polietileno

tienen una densidad en el intervalo de desde 0.915 hasta 0.930 g/cm³, preferiblemente desde 0.916 hasta 0.925 g/cm³, más preferiblemente desde 0.917 hasta 0.920 g/cm³.

Los aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenólicos impedidos tales como Irganox® 1010 o Irganox® 1076 suministrados por Ciba Geigy), fosfitos (por ejemplo, Irgafos® 168 también suministrados por Ciba Geigy), aditivos adherentes (por ejemplo, PIB), Standostab PEPQ™ (suministrado por Sandoz), pigmentos, colorantes, rellenos, nucleadores, clarificadores, y similares, también pueden ser incluidos en las composiciones de la presente invención, en la medida en que no interfieren sustancialmente con el desempeño de la composición (por ejemplo, en aplicaciones de recubrimiento por extrusión, aplicaciones de laminación por extrusión, y/o aplicaciones de película colada). Estas composiciones no contienen preferiblemente o solamente contienen cantidades limitadas de antioxidantes ya que estos compuestos pueden interferir con la adhesión a un sustrato en algunas aplicaciones. El artículo elaborado de, o usando la composición inventiva también puede contener aditivos para mejorar las características antibloqueo y coeficiente de fricción que incluyen, pero no se limitan a, dióxido de silicio tratado y no tratado, talco, carbonato de calcio, y arcilla, así como también amidas de ácido graso primarias, secundarias y

sustituidas, agentes de liberación por laminación en frío, recubrimientos de silicona, etc. Otros aditivos también pueden ser agregados para mejorar las características anti-empañamiento de, por ejemplo, películas coladas transparentes, como se describe, por ejemplo, por Niemann en la Patente Estadounidense No. 4,486,552, la descripción de la cual se incorpora en la presente por referencia. Todavía otros aditivos, tales como compuestos de amonio cuaternarios solos o en combinación con copolímeros de ácido etilén-acrílico (EAA) u otros polímeros funcionales, también pueden ser agregados para mejorar las características antiestáticas de recubrimientos, perfiles y películas de esta invención y permiten, por ejemplo, el empaquetado o elaboración de artículos electrónicamente sensibles. Otros polímeros funcionales tales como polietileno injertado con anhídrido maleico también pueden ser agregados para mejorar la adhesión, especialmente a sustratos polares.

Las mezclas preferidas para elaborar las composiciones por extrusión de polímero de esta invención pueden ser preparadas por cualquiera de los medios adecuados conocidos en la técnica que incluyen, mezclado en seco por tambor, alimentación por peso, mezclado de solvente, mezclado por fusión mediante compuesto o extrusión de brazo lateral, o similares, así como también combinaciones de los mismos.

Las composiciones de esta invención, si se usan en

construcciones de mono capa o capa múltiple, pueden ser usados para hacer recubrimientos por extrusión, perfiles de extrusión, y películas coladas por extrusión como se conoce en general en la técnica. Cuando la composición inventiva es
5 usada para propósitos de recubrimiento o en construcciones de capas múltiples, los sustratos o capas de material adyacente pueden ser polares o no polares que incluyen, por ejemplo, pero no se limitan a, productos de papel, metales, cerámicas, vidrios y varios polímeros, particularmente otra
10 poliolefinas, y combinaciones de las mismas. Para perfilación por extrusión, varios artículos pueden ser potencialmente fabricados que incluyen, pero no se limitan a, empaques para refrigeradores, enchaquetado para alambre y cable, recubrimiento de alambre, entubado médico y tuberías de agua,
15 donde las propiedades físicas de la composición son adecuadas para el propósito. La película colada por extrusión elaborada de, o con la composición inventiva también puede ser usada potencialmente en envasado de alimento y aplicaciones de envoltura de estiramiento industrial.

20 A menos que se indique de otro modo en la presente, los siguientes métodos analíticos son usados en la descripción de aspectos de la presente invención:

Índice de fusión

Los índices de fusión I_2 (o I_2) y I_{10} (o I_{10}) se
25 midieron de conformidad con el ASTM D-1238 a 190°C y a 2.16

kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se reportaron en g/10 min.

Densidad

Las muestras para la medición de densidad se prepararon de conformidad con el ASTM D4703. Se hicieron mediciones, de conformidad con el ASTM D792, Método B, dentro de una hora de presión de la muestra.

Reología de Corte Dinámico

Cada muestra se moldeó por compresión en placas circulares de "3 mm de grosor x 25 mm de diámetro", a 177°C, por 5 minutos, bajo presión de 10 MPa, en aire. La muestra fue entonces tomada de la prensa y colocada en un mostrador para enfriarlo.

Se realizaron mediciones de barrido de frecuencia a temperatura constante en un reómetro controlado por tensión ARES (TA Instruments), equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo una purga de nitrógeno. Para cada medición, el reómetro fue térmicamente equilibrado por al menos 30 minutos previo a poner en cero el hueco. El disco de muestra se colocó en la placa, y se dejó fusionar por cinco minutos a 190°C. Las placas fueron entonces cerradas a 2 mm, la muestra se recortó, y después la prueba se inició. El método tiene una acumulación de retardo de cinco minutos adicionales en, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190°C, sobre un intervalo de frecuencia desde

0.1 hasta 100 rad/s, en cinco puntos por intervalo de década. La amplitud de tensión fue constante a 10%. La respuesta al estrés se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de los cuales se calcularon el módulo de almacenamiento (G'),
5 módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad dinámica (η^* o Eta^*), y tangente δ (o tangente delta).

DSC

Se midió la calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) por un TA Q1000 DSC (TA Instruments; New Castle, DE)
10 equipado con un accesorio de enfriamiento RCS (Sistema de Enfriamiento Refrigerado) y se usó un módulo automuestreador para realizar las pruebas. Durante las pruebas, se usó un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/minuto. Cada muestra se presionó en una película delgada y se fusionó en
15 la prensa a aproximadamente 175 °C; la muestra fundida entonces se enfrió en aire a temperatura ambiente (~25 °C). Una muestra de 3-10 mg del material enfriado se cortó en un disco de 6 mm de diámetro, se pesó, se colocó en una charola ligera de aluminio (aprox. 50 mg), y se cerró curvado. La
20 muestra es entonces probada por su comportamiento térmico.

El comportamiento térmico de la muestra se determinó cambiando la temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de temperatura contra respuesta. La muestra es primero rápidamente calentada a 180
25 °C y mantenida en un estado isotérmico por 3 minutos con el

fin de remover algún historial térmico previo. Después, la muestra es entonces enfriada a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de enfriamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ y mantenida a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 minutos. La muestra es entonces calentada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una
5 velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Se registraron el enfriamiento y la segunda curva de calentamiento. Los valores determinados son temperatura de fusión pico (T_m), temperatura de cristalización pico (T_c), el calor de fusión (H_f). El calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión pico son reportados
10 a partir de la segunda curva de calor. La temperatura de cristalización pico se determinó a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de Permeación en Gel Convencional (GPC conv.)

15 Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de, PolymerChar (Valencia, España), se equipó con Detectores de Precisión (Amherst, MA), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos Modelo 2040, un detector infra-rojo IR5 y un viscómetro de 4 capilares, ambos de PolymerChar. Se
20 realizó recolección de datos usando software PolymerChAR InstrumentControl e interfaz de recolección de datos. El sistema se equipó con un dispositivo desgasificante de solvente en línea, y sistema de bombeo de Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

25 La temperatura de inyección se controló a 150°C .

Las columnas usadas fueron tres columnas de 10 micras (Mezcladas B" de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). El solvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0.1 gramos de polímero en 50 mililitros de solvente". El solvente cromatográfico y la muestra de preparación de solvente cada una contiene "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de solvente fueron rociadas con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente a 160°C por tres horas. El volumen de inyección fue 200 microlitros, y la velocidad de flujo fue 1 mililitro/minuto. El ajuste de columna GPC se calibró corriendo 21 estándares de poliestireno de "distribución de peso molecular estrecho". El peso molecular (MW) de los estándares varía desde 580 hasta 8,400,000 g/mole, y los estándares estuvieron contenidos en seis mezclas de "cóctel". Cada mezcla estándar tiene al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándares se adquirieron de Polymer Laboratories. Se prepararon estándares de poliestireno a "0.025 g en 50 mL de solvente" para pesos moleculares iguales a, o mayores de, 1,000,000 g/mole, y a "0.050 g en 50 mL de solvente" para pesos moleculares de menos de 1,000,000 g/mole.

Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80°C, con agitación suave, por 30 minutos. Las mezclas de

estándares estrechos se corrieron primero, y en orden de
disminución el "componente de peso molecular más alto", para
minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico
estándares de poliestireno se convirtieron a peso molecular
de polietileno usando la Ecuación 1 (como se describe en
Williams and Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621
(1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ecn. 1}),$$

donde M es el peso molecular, A es igual a 0.4316 y
B es igual a 1.0.

El peso molecular promedio en número ($M_n(\text{gpc conv})$), peso molecular promedio ponderado ($M_w(\text{gpc conv})$), y peso molecular promedio z ($M_z(\text{gpc conv})$) se calcularon de conformidad con las Ecuaciones 2-4 abajo.

$$M_n(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} (\text{canal de medición IR}_i)}{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} \left(\frac{\text{canal de medición IR}_i}{\text{Log} M_{PEi}} \right)} \quad (\text{Ec. 2}).$$

$$M_w(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} (\text{Log} M_{PEi} \text{ canal de medición IR}_i)}{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} (\text{canal de medición IR}_i)} \quad (\text{Ec. 3}).$$

$$M_z(\text{gpc conv}) = \frac{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} (\text{Log} M_{PEi}^2 \text{ canal de medición IR}_i)}{\sum_{i=\text{inicio de integración RV}}^{i=\text{final de integración RV}} (\text{Log} M_{PEi} \text{ canal de medición IR}_i)} \quad (\text{Ec. 4}).$$

En las Ecuaciones 2-4, el RV es el volumen de
retención de columna (espaciado linealmente), recolectado en
"1 punto por segundo", el VR es la señal detectora IR

sustraída del valor de referencia, en Volts, a partir del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y LogM_{PE} es el MW equivalente de polietileno determinado a partir de la Ecuación 1. Los cálculos de datos se realizaron usando
5 "software GPC One (versión 2.013H)" de PolymerChar.

Fraccionamiento de Elución de Cristalización (CEF)

Se realizó análisis de distribución de comonomero con Fraccionamiento de Elución de Cristalización (CEF) (PolymerChar, España) (Monrabal et al, Macromol. Symp. 257,
10 71-79 (2007)) equipado con detector IR-4 (PolymerChar, España) y detector de dispersión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, actualmente Agilent Technologies). El detector IR-4 opera a modo de composición con los dos filtros de C006 y B057. Una columna de guarda de 10 micras de
15 50X4.6 mm (PolymerLab, actualmente Agilent Technologies) se instaló solo antes del detector IR-4 en el horno detector. Orto-diclorobenceno (ODCB, 99% grado anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) se adquirieron de Sigma-Aldrich. Se adquirió gel de sílice 40 (tamaño de partícula 0.2~0.5 mm) de
20 EMD Chemicals. El gel de sílice se secó en un horno a vacío a 160°C por aproximadamente dos horas antes del uso. Ochocientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice se agregaron a dos litros de ODCB. El ODCB que contiene BHT y gel de sílice es ahora referido como "ODCB." Este ODCB se
25 roció con nitrógeno seco (N_2) por una hora antes del uso. El

nitrógeno seco es de este modo obtenido pasando nitrógeno a <90 psig sobre CaCO_3 y tamices moleculares 5Å. El nitrógeno resultante debe tener un punto de permanencia de aproximadamente -73°C . La preparación de muestra se hizo con un automuestreador a 4 mg/ml (a menos que se especifique de otro modo) bajo sacudimiento a 160°C por 2 horas. El volumen de inyección es 300 µl. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 110°C hasta 30°C , el equilibrio térmico a 30°C por 5 minutos (que incluye Tiempo de Elución de Fracción Soluble se ajustó a 2 minutos), elución a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde 30°C hasta 140°C . La velocidad de flujo durante la cristalización es 0.052 ml/min. La velocidad de flujo durante la elución es 0.50 ml/min. Los datos se recolectaron en un punto de datos/segundo. La columna CEF se empacó por Dow Chemical Company con perlillas de vidrio a 125 µm ± 6% (MO-SCI Specialty Products) con tubería de acero inoxidable de 2.32 cm (1/8 de pulgada) de conformidad con el documento US 2011/0015346 A1. El volumen del líquido interno de la columna CEF es entre 2.1 y 2.3 mL. La calibración de la temperatura de la columna se realizó usando una mezcla de polietileno lineal de material de referencia estándar NIST 1475a (1.0mg/ml) y Eicosano (2mg/ml) en ODCB. La calibración de temperatura CEF consiste de cuatro etapas: ⁽¹⁾Calcular el volumen de retardo definido como la compensación de temperatura entre la temperatura de elución pico medida de

Eicosano menos 30.00°C; ⁽²⁾Sustraer la compensación de temperatura de la temperatura de elución a partir de los datos brutos de temperatura CEF. Se observa que esta compensación de temperatura es una función de las condiciones experimentales, tales como temperatura de elución, velocidad de flujo de elución, etc.; ⁽³⁾Crear una línea de calibración lineal que transforma la temperatura de elución a través de un intervalo de 30.00°C y 140.00°C de manera que el polietileno lineal NIST 1475a tiene una temperatura pico a 101.0°C, y el Eicosano tiene una temperatura pico de 30.0°C; ⁽⁴⁾Para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución es extrapolada linealmente usando la velocidad de calentamiento de elución de 3°C/min. Las temperaturas pico de elución reportadas se obtuvieron de manera que la curva de calibración de contenido de comonomero observado está de acuerdo con aquellas previamente reportadas en el documento US 2011/0015346 A1. Los datos a partir de este análisis se usaron en el cálculo de CDBI como se expone en la presente.

Adherencia caliente

Las mediciones de adherencia caliente en la película se realizaron usando máquinas de prueba comerciales Enepay de conformidad con el ASTM F-1921 (Método B). Previo a la prueba, las muestras se acondicionaron por un mínimo de 40hrs a 23°C y 50% de R.H. por ASTM D-618 (Procedimiento A).

La prueba de adherencia caliente simula el llenado del material en un bolsillo o bolsa antes de que el sello tenga oportunidad de enfriarse completamente.

Láminas de dimensiones 21.59 cms por 33.56 cms (8.5
5 pulgadas por 14 pulgadas) se cortaron a partir de película laminada coextruída de tres capas, con la dimensión más larga en la dirección de la máquina. Tiras de 2.54 cm (1 pulgada) de ancho y 33.56 cm (14 pulgadas) se cortaron de la película [las muestras necesitan solamente ser de longitud suficiente
10 para sujeción]. Se realizaron pruebas en estas muestras sobre un intervalo de temperaturas y los resultados son reportados como la carga máxima como una función de la temperatura. Las etapas típicas de temperatura son 5°C o 10°C con 6 réplicas realizadas en cada temperatura. Los parámetros usados en la
15 prueba son como sigue:

Anchura de Espécimen: 25.4 mm (1.0 in)

Presión Sellante: 0.275 N/mm²

Tiempo de Permanencia de Sellado: 1.0 s

Tiempo de Retardo: 0.18s

20 Velocidad de Desprendimiento: 200 mm/s

Las máquinas Enepay hacen sellos 1.27 cm (0.5 pulgadas). Los datos se reportaron como una curva de adherencia caliente donde la Fuerza de Adherencia Caliente Promedio (N) se trazaron como una función de Temperatura,
25 como por ejemplo mostrado en la Figura 1. La temperatura de

Inicio de Adherencia Caliente es la temperatura requerida para lograr una fuerza de adherencia caliente mínima predefinida. Esta fuerza es típicamente en el intervalo 1-2N, pero variará dependiendo de la aplicación específica. La
5 resistencia a la adherencia caliente final es el pico en la curva de adherencia caliente. El intervalo de adherencia caliente está en el intervalo de temperatura en la cual la resistencia del sello excede la fuerza de adherencia caliente mínima.

10 **Índice de Ramificación de Distribución de Comonomero (CDBI)**

El CDBI se determina de conformidad con la Patente Estadounidense No. 5,246,783 usando el dispositivo descrito en la Patente Estadounidense No. 5,008,204, las descripciones
15 de cada una de las cuales son incorporadas en la presente por referencia, dependiendo de los datos a partir del análisis de Fraccionamiento de Elución de Cristalización (CEF) expuesto anteriormente.

20 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no están propuestos para limitar el alcance de la invención.

Preparación de Componentes de Mezcla y Composición

25 Comparativa A

Los Componentes de Mezcla A y B para uso en las composiciones de la presente invención y Composición Comparativa A son preparados como sigue. Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el solvente del proceso (un
5 solvente isoparafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho) son purificadas con tamices moleculares antes de la introducción en el ambiente de reacción. El hidrógeno es suministrado en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no es además purificado. La corriente
10 de alimentación de monómero del reactor es presurizada mediante un compresor mecánico por arriba de la presión de reacción. El solvente y comonómero alimentado son presurizados mediante una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes catalizadores individuales son
15 diluidos manualmente por lotes a concentraciones de componente especificadas con solvente purificado y presiones por arriba de la presión de reacción. Todos los flujos de alimentación de reacción son medidos con medidores de flujo de masa y controlados independientemente con sistemas de
20 control de válvula automatizados por ordenador.

El comonómero fresco alimentado es mecánicamente presurizado y puede ser inyectado en el proceso en varias ubicaciones potenciales dependiendo de la configuración del reactor el cual incluye: solamente la corriente de
25 alimentación para el primer reactor, solamente la corriente

de alimentación para el segundo reactor, tanto la primera como segunda corrientes de alimentación independientemente, o en una corriente común previa a la división del solvente en los dos reactores. Algunas combinaciones de inyección del comonomero son solamente posibles cuando se corre la configuración de reactor dual.

Las opciones de configuración de reactor incluyen operación de reactor único (para Componente de Mezcla A y Componente de Mezcla B) y operación de reactor de series duales (para Composición Comparativa A).

El reactor de polimerización de solución continua consiste de un reactor completamente líquido, no adiabático, isotérmico, de circulación, bucle, el cual imita un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR) con remoción de calor. El control independiente de todo el solvente fresco, monómero, comonomero, hidrógeno, y alimentaciones del componente catalizador son posibles. La corriente de alimentación fresca total al reactor (solvente, monómero, comonomero, e hidrógeno) es de temperatura controlada pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación fresca total al reactor de polimerización es inyectada en el reactor en dos ubicaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación fresca es controlada con cada inyector que recibe la mitad del flujo de masa de

alimentación fresca total. Los componentes catalizadores son inyectados en el reactor de polimerización a través de un punzón de inyección especialmente diseñado y son combinados en una corriente de alimentación de cocatalizador/catalizador
5 mezclado previo a la inyección en el reactor. La alimentación del componente catalizador primario es controlada por ordenador para mantener la conversión del monómero del reactor en un objetivo especificado. El(los) componente(s) cocatalizador(es) es/son alimentados con base en las
10 relaciones molares especificadas calculadas al componente catalizador primario. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección fresca (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación son mezcladas con los contenidos del reactor de polimerización de
15 circulación con elementos de mezclado estáticos. Los contenidos del reactor son continuamente circulados a través de intercambiadores de calor responsables de la remoción de mucho del calor de reacción y con la temperatura del lado enfriante responsable de mantener un ambiente de reacción
20 isotérmica a la temperatura especificada. La circulación alrededor del bucle del reactor se proporciona por una bomba.

En la configuración del reactor de serie dual (para Composición Comparativa A), el efluente a partir del primer reactor de polimerización (que contiene solvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores, y polímero)
25

sale del primer bucle del reactor y es agregado al segundo bucle del reactor corriente abajo de la inyección de alimentación fresca de presión inferior en el segundo reactor.

5 En todas las configuraciones del reactor el efluente del reactor final (segundo efluente del reactor para series duales o el efluente de reactor único) entra a una zona donde es desactivado con la adición de, y reacción con un reactivo adecuado (típicamente agua). En esta misma
10 ubicación de salida de reactor otros aditivos también pueden ser agregados.

 Después de la desactivación del catalizador y adición de aditivo, el efluente del reactor entra a un sistema de desvolatilización donde el polímero es removido de
15 la corriente no polimérica. La fusión del polímero aislado es peletizada y recolectada. La corriente no polimérica pasa a través de varias piezas de equipo las cuales separan la mayoría del etileno el cual es removido del sistema. La mayoría del solvente y comonomero sin reaccionar es reciclada
20 nuevamente al reactor después de pasar a través de un sistema de purificación. Una cantidad pequeña de solvente y comonomero es purgada a partir del proceso.

 Las condiciones de polimerización para los Componentes de Mezcla A y B son reportadas en la Tabla 1. El
25 primer Catalizador de Reactor (CatA) es (terc-

butil(dimetil(3-(pirrolidin-1-il)-1H-inden-1-il)silil)amino)dimetiltitanio. El Cocatalizador del Primer Reactor (CatB) es bis(cebo alquilo hidrogenado)metilo, amina de tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-). El Depurador del Primer Reactor (CatC) es metil aluminoxano modificado (MMAO).

Tabla 1

	Unidades	Componente de mezcla A	Componente de mezcla B
Configuración del reactor		Reactor único	Reactor único
Comonomero		1-octeno	1-octeno
ALIMENTACIONES DEL REACTOR			
Flujo de solvente total del primer reactor	lb/hr	1999	1123
Flujo de etileno total del primer reactor	lb/hr	297	387
Flujo de comonomero total del primer reactor	lb/hr	397	171
Flujo de alimentación de hidrógeno del primer reactor	SCCM	6466	7761
REACCIÓN			
temperatura de control del primer reactor	°C	110	170
conversión de etileno del primer reactor	%	85.3	90.1
viscosidad del primer reactor	cP	213	152

5	Catalizador del primer reactor	tipo	CatA	CatA
	cocatalizador del primer reactor	tipo	CatB	CatB
	depurador del primer reactor	tipo	CatC	CatC
	eficiencia del catalizador del primer reactor	g Polímero/ g catalizador de metal	7,431,000	1,329,775
10	relación molar de cocatalizador del primer reactor a metal catalizador	Relación	1.3	1.1
	relación molar de depurador de primer reactor a catalizador de metal	Relación	8.0	5.0

15 Las condiciones de polimerización para la Composición Comparativa A la cual es elaborada en la configuración de reactor de series duales se reportan en la Tabla 2. El Catalizador del Primer Reactor (CatD) es [N-(1,1-dimetiletil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,4,5-.eta.)-2,3,4,5-

20 tetrametil-2,4-ciclopentadien-1-il]silanaminato(2-)-.kappa.N] [(1,2,3,4-.eta.)-1,3-pentadien]-Titanio. El Cocatalizador del Primer Reactor (CatE) es tris (2,3,4,5,6-pentafluorofenil)borano. El Depurador del Primer Reactor (CatC) es metil aluminoxano modificado (MMAO). El segundo

25 Catalizador de Reactor es una premezcla de Ziegler-Natta. El

segundo Cocatalizador de Reactor (CatF) es trietilaluminio (TEA). La Composición Comparativa A está comprendida de 58% del Componente del Primer Reactor el cual es un componente de LLDPE homogéneamente ramificado que tiene un índice de fusión

5 I₂ de 15 g/10 minutos y una densidad de 0.9016 g/cm³, y 42% del Componente del Segundo Reactor el cual es el componente LLDPE heterogéneamente ramificado que tiene un índice de fusión de 15 g/10 minutos y una densidad 0.9219 g/cm³.

Tabla 2

10		Unidades	Composición comparativa A
	Configuración del reactor		Dual Series
	Comonómero		1-octeno
	ALIMENTACIONES DEL REACTOR		
	Flujo de solvente total del primer reactor	lb/hr	938
15	Flujo de etileno total del primer reactor	lb/hr	207
	Flujo de comonómero total del primer reactor	lb/hr	155
	Flujo de alimentación de hidrógeno del primer reactor	SCCM	1,345
20	Flujo de solvente total del segundo reactor	lb/hr	280
	flujo de etileno total del segundo reactor	lb/hr	92
	Flujo de comonómero total del segundo reactor	lb/hr	96
25	flujo de alimentación de hidrógeno del segundo reactor	SCCM	5,711

	REACCIÓN		
	temperatura de control del primer reactor	°C	135
5	conversión de etileno del primer reactor	%	76.0
	temperatura de control del segundo reactor	°C	190
	conversión de etileno del segundo reactor	%	86.0
	Catalizador del primer reactor	tipo	CatD
	cocatalizador del primer reactor	tipo	CatE
10	cocatalizador 2 del segundo reactor	tipo	CatC
	eficiencia del catalizador del primer reactor	g Polímero/ g catalizador de metal	800,000
15	relación molar de cocatalizador del primer reactor a metal catalizador	Relación	3.0
	relación molar de cocatalizador 2 del primer reactor catalizador de metal	Relación	5.0
	catalizador del segundo reactor	tipo	Premezcla Ziegler-Natta
20	cocatalizador del segundo reactor	tipo	CatF
	eficiencia de catalizador de segundo reactor	g Polímero/ g catalizador de metal	219,000
	Relación molar Al a Ti de segundo reactor	Relación	4.0

Varias propiedades de los Componentes de Mezcla A y B son medidas y reportadas en la Tabla 3. Los Componentes de Mezcla A y B son LLDPEs homogéneamente ramificados que pueden ser usados para formar composiciones inventivas de la presente invención. El Componente de Mezcla C es un LLDPE heterogéneamente ramificado comercialmente disponible de The Dow Chemical Company como DOWLEX™ 2517, y sus propiedades también son medidas y reportadas en la Tabla 2. El Componente de Mezcla C puede ser usado con el Componente de Mezcla A para también formar composiciones inventivas de la presente invención.

Tabla 3

	Unidad	Componente de mezcla A	Componente de mezcla B	Componente de mezcla C
Tipo		homo	home	hetero
Densidad	g/cc	0.887	0.916	0.917
I ₂	g/10 min	4.3	21.6	25.6
I ₁₀ /I ₂		6.1	6.1	6.9
Mn (conv.)	g/mol	36,968	21,390	15,713
Mw (conv.)	g/mol	76,919	48,121	50,639
Mz (conv.)	g/mol	125,250	80,015	127,379
Mw/Mn		2.08	2.25	3.22
Mz/Mw		1.63	1.66	2.52
Eta* (0.1 rad/s)	Pa.s	1,518	329	403
Eta* (1.0 rad/s)	Pa.s	1,496	328	395

Eta* (10 rad/s)	Pa.s	1,330	317	353
Eta* (100 rad/s)	Pa.s	835	252	250
Eta* 0.1/Eta* 100		1.82	1.30	1.61
Tm1	°C	82.6	108.9	123.9
Tm2	°C			117.3
Tm3	°C			107.2
Tc1	°C	63.4	91.3	103.4
CDBI		99.4	82.9	54.6

Preparación de Composiciones Inventivas

Las composiciones Inventivas 1 y 2 se prepararon a partir de los Componentes de la Mezcla A, B, y C. La Composición Inventiva 1 se elaboró usando 30% del Componente de Mezcla A y 70% de Componente de Mezcla B. La Composición Inventiva 2 se elaboró usando 30% del Componente de Mezcla A y 70% del Componente de Mezcla C. Varias propiedades de las Composiciones Inventivas 1 y 2 de las composiciones de la Composición Comparativa A se midieron y reportaron en la Tabla 4.

Tabla 4

5		Unidad	Compuesto Inventivo 1 (30% A + 70% B)	Compuesto Inventivo 2 (30% A + 70% C)	Compuesto Comparativo A
	Tipo		homo+homo	homo+hetero	homo+hetero
	Densidad	g/cc	0.908	0.910	0.911
	I ₂	g/10 min	12.0	14.2	14.5
	I ₁₀ /I ₂		6.4	6.7	6.7
10	Mn (conv.)	g/mol	23,797	18,004	19,288
	Mw (conv.)	g/mol	57,200	59,081	51,596
	Mz (conv.)	g/mol	102,620	136,899	121,489
	Mw/Mn		2.40	3.28	2.68
	Mz/Mw		1.79	2.32	2.35
	Eta* (0.1 rad/s)	Pa.s	614	555	539
15	Eta* (1.0 rad/s)	Pa.s	612	545	526
	Eta* (10 rad/s)	Pa.s	571	501	480
	Eta* (100 rad/s)	Pa.s	414	354	348
20	Eta* 0.1/Eta* 100		1.49	1.57	1.55
	Tm1	°C	107.2	123.2	124.1
	Tm2	°C		117.9	115.4
	Tm3	°C		105.6	98.6
	Tc1	°C	93.7	106.3	99.5
	CDBI		67.0	54.1	73.3

Preparación de Películas Coladas Extruídas

Se prepararon películas coladas extruídas de 3 capas mediante una línea de película de colada Collin. La
5 línea de colada consiste de dos extrusores del Dr. Collin de 20mm y 30mm 25:1 L/D las cuales tienen barriles enfriados con aire y zonas de alimentación de entrada enfriadas con aire. Todos los extrusores tienen tornillos tipo barril Xaloy/Nordson. Los barriles, los internos del troquel y el
10 bloque de alimentación son todos recubiertos con recubrimiento resistente a la corrosión. El sistema de control consiste del software propietario de FECON Dr. Collin el cual controla las operaciones. El proceso de extrusión es monitoreado por transductores de presión localizados antes de
15 las placas de freno, así como también cuatro zonas calentadoras en el barril de 30 mm y tres zonas de calentadores en los barriles de 20 mm, uno en cada uno de los adaptadores, dos en el bloque de alimentación, y dos zonas en el troquel. El software también rastrea el extrusor RPM,
20 amps, y relación kg/hr, presión de fusión (bar), velocidad de línea, y temperatura de fusión para cada extrusor.

Las especificaciones del equipo incluyen tres/cinco capas de bloque de alimentación del Dr. Collin y un troquel de colada de borde de flexión de 250 mm Dr. Collin. Los tres
25 rodillos de laminación tienen un acabado de cromo pulido, con

rodillos de laminación primario de 144mm O.D. x 350 mm de largo, y dos adicionales de 72mm O.D. x 350mm de largo. La superficie de estos rodillos es terminada a 5-6 5-6. Los tres rodillos de laminación tienen agua enfriada que circula a través de estos para proporcionar apagado, con la adición de una unidad de control de temperatura controlada por microprocesador GWK TECO para calentar los rodillos a un máximo de 90° C. La velocidad es medida por tres tolvas de peso iNOEX con celdas de carga en cada tolva para control gravimétrico. Los rodillos de laminación o película son enrollados en una devanadora de dos posiciones Dr. Collin en núcleos I.D. de 7.62 cm (3 pulgadas). La estación cortadora de hojas y película de desprendimiento está localizada antes del rodillo de presión con el recorte recolectado por debajo de la estación en dos bobinas de enrollado ajustable por tensión. El índice de rendimiento máximo para la línea es 12 kg/hr con tres extrusores, y la velocidad de línea máxima es 65 m/min.

La película colada consiste de 3 capas con un grosor total de película de 3.5 mils. La relación de las tres capas es 25% capa sellante, 50% capa de amarre y 25% capa posterior. La capa sellante se forma de 100% de ya sea la Composición Inventiva 1, Composición Inventiva 2, o Composición Comparativa A. Las Composiciones Inventivas 1 y 2 son formadas pesando los componentes de mezclas (como se

indica en las Tablas 2 y 3 anteriores), y después mezclando volteándolas por al menos 30 minutos antes de que sean alimentadas en el extrusor para formar la capa sellante. La capa de amarre está comprendida de una mezcla de polímero

5 Funcional 90% ATTANE™ 4202 ULLDPE y 10% AMPLIFY GR 205, ambos de los cuales son resinas comerciales suministradas por The Dow Chemical Company. Los dos componentes son pesados y después volteados mezclados por al menos 30 minutos antes de que sean alimentados en el extrusor para formar la capa de

10 amarre. La capa de respaldo está comprendida de Nilón Ultramid B36 LN suministrado por BASF.

La adherencia caliente de cada una de las películas se midió como se describe anteriormente, y los resultados se muestran en la Figura 1. Como se muestra en la Figura 1, las

15 Composiciones Inventivas 1 y 2 muestran cada una resistencia a la adherencia caliente sustancialmente superior a un amplio intervalo de temperaturas que la Composición Comparativa A. Las Composiciones Inventivas 1 y 2 también muestran una

20 disminución sustancial en la temperatura de inicio de sello caliente con relación a la Composición Comparativa A.

REIVINDICACIONES

Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes

5

1. Una composición caracterizada porque comprende:

(a) un primer polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0.900 hasta 0.915 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 5.0 hasta 25 g/10 min, en donde el polietileno de baja densidad lineal es una mezcla de al menos dos componentes:

(i) 20-40% en peso de un segundo polietileno de baja densidad lineal, en donde el segundo polietileno de baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado que tiene una densidad de 0.870-0.895 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 2.0-6.0 g/10 min; and

(ii) 60-80% en peso de un tercer polietileno de baja densidad lineal, en donde la densidad del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.02 g/cm³ mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal y en donde el índice de fusión (I₂) del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos dos veces el índice de fusión (I₂) del segundo polietileno de

25

baja densidad lineal.

2. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el tercer polietileno de baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado.

3. La composición de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque el tercer polietileno de baja densidad lineal interpolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado.

4. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el primer polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fusión de 10 hasta 20 g/10 minutos.

5. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el segundo polietileno de baja densidad lineal tiene una densidad de 0.890 g/cm³ o menos.

6. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el segundo polietileno de baja densidad lineal tiene un índice de fusión de 3.0 hasta 5.0.

7. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la densidad del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.024 g/cm³ mayor que la densidad del segundo

polietileno de baja densidad lineal.

8. La composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición comprende además 1 hasta 99 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad a alta presión.

9. Una película caracterizada porque comprende al menos una capa elaborada de la composición de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10. Un artículo, caracterizado porque comprende al menos una capa de película de conformidad con la reivindicación 9.

15

20

25

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a composiciones a base de polietileno que pueden ser usadas, por ejemplo, en la formación de capas de película. En un aspecto, una composición comprende (a) un primer polietileno de baja densidad lineal que tiene una densidad de 0.900 hasta 0.915 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 5.0 hasta 25 g/10 min, en donde el polietileno de baja densidad lineal es una mezcla de al menos dos componentes: (i) 20-40% en peso de un segundo polietileno de baja densidad lineal, en donde el segundo polietileno de baja densidad lineal es un interpolímero de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificado que tiene una densidad de 0.870-0.895 g/cm³ y un índice de fusión (I₂) de 2.0-6.0 g/10 min; y (ii) 60-80% en peso de un tercer polietileno de baja densidad lineal, en donde la densidad del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos 0.02 g/cm³ mayor que la densidad del segundo polietileno de baja densidad lineal y en donde el índice de fusión (I₂) del tercer polietileno de baja densidad lineal es al menos dos veces el índice de fusión (I₂) del segundo polietileno de baja densidad lineal.