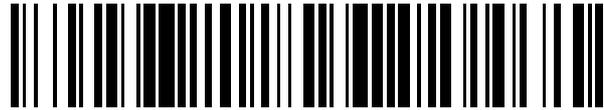


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 809 575**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/18** (2006.01)

**C08F 210/10** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2015 PCT/US2015/037165**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16003704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 15815667 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3160735**

54 Título: **Una capa de componente de película fundida que exhibe una propiedad de adherencia sobresaliente**

30 Prioridad:

**30.06.2014 US 201414319999**

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

**04.03.2021**

73 Titular/es:

**FORMOSA PLASTICS CORPORATION, U.S.A.  
(100.0%)  
9 Peach Tree Hill Road  
Livingston, NJ 07039, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, CHIH-JIAN;  
LU, HONGLAN;  
XU, GUANGXUE;  
LEE, MING-YUNG y  
RANJAN, RAJ**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 809 575 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

Una capa de componente de película fundida que exhibe una propiedad de adherencia sobresaliente

5 **Antecedentes**

La presente invención se refiere a una capa de componente de película fundida y más particularmente a una capa de componente de película fundida estirada hecha de LLDPE de propiedad de agarre inherentemente sobresaliente.

10 Las películas fundidas estiradas se utilizan ampliamente en una variedad de aplicaciones de envoltura y empaquetamiento, por ejemplo, mercancías de envoltura para envío y almacenamiento. Las películas fundidas estiradas que tienen altas propiedades de agarre son particularmente útiles porque el elevado agarre ayuda a evitar que la película se deshilache de las mercancías de envoltura.

15 Para mejorar el rendimiento de agarre de una película fundida estirada, se han desarrollado varios enfoques, incluyendo el uso de aditivos pegajosos o "adhesivos". Dichos adhesivos incluyen polibutenos, poliisobutilenos (PIB), politerpenos, polipropileno amorfo, caucho de etileno-propileno, elastómeros de polietileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, cera microcristalina, sulfosuccinatos de metal alcalino, y mono- y di-glicéridos de ácidos grasos. El uso de tales aditivos se desvela en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 5.569.693; 5.212.001; 5.175.049; 5.173.343; 20 5.154.981; 5.141.809; 5.114.763; 5.112.674; 5.538.790; y 7.655.317. Desafortunadamente, el uso de adhesivos generalmente aumenta el coste de los productos finales, requiere premezcla o alternancia para incorporar equipos de producción, y requiere envejecimiento para florecer en la superficie, todos los cuales son aspectos negativos de su uso.

25 Para aplicaciones de película de agarre estirada multicapa, normalmente se requiere que al menos una capa externa tenga una característica de agarre que permita su adhesión a una película de envoltura adyacente cuando se aplica a una carga agrupada. Algunos de los requisitos para dicha composición se describen en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 7.611.768; 6.265.055; 5.998.017; y 5.419.934; Solicitudes de patente publicadas de Estados Unidos N.ºs 2003/0114595 A1; 2009/0104424 A1; y 2014/0147646 A1; y publicaciones PCT N.ºs WO 2014/012.250 y WO 30 2013/181.085. El uso de LLDPE que contiene extraíbles con alto contenido de n-hexano (es decir, aproximadamente >3,5 % en peso, por ejemplo) en las capas más externas para agarre se desveló en las Patentes de Estados Unidos N.ºs 5.617.707; 5.516.475; y 5.273.809. Existen preocupaciones sobre tener extraíbles con alto contenido de hexano que contengan LLDPE en la capa más externa porque se cree que los extraíbles con alto contenido de hexano contribuyen al problema de acumulación en pestaña durante la extrusión y la acumulación de material olefínico de 35 bajo peso molecular en el equipo de fabricación. Otra preocupación con los extraíbles con alto contenido de hexano es que tienden a causar el bloqueo de la película en el rollo enrollado. Un indicador de un rollo bloqueado es el alto ruido de desenrollado. Un bloqueo severo puede hacer que la película desgarré el rollo frenado durante el desenrollado.

40 Además de la propiedad de agarre, ahí ciertas propiedades mecánicas que son importantes en las películas fundidas estiradas, incluyendo capacidad de estiramiento de la película, resistencia a la tracción de la película, resistencia a la perforación de la película y resistencia al desgarro de la película. Las descripciones de tales propiedades mecánicas importantes se describen en las patentes de los Estados Unidos N.ºs 8.722.804; 7.754.341; 6.713.189; y la Solicitud de Patente Publicada de Estados Unidos N.º 2012/0219814 A1.

45 Como tal, existe la necesidad de una composición de película fundida basada en LLDPE única para aplicaciones mono- y multicapa que exhiban inherentemente una propiedad de agarre sobresaliente, extraíbles con bajo contenido de hexano, baja fuerza de desenrollado y propiedades mecánicas equilibradas, como alta resistencia a la perforación y resistencia al desgarro.

50

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona una capa de componente de película fundida que puede usarse en aplicaciones monocapa y multicapa. Para aplicaciones multicapa, la capa componente de película fundida de la presente invención, 55 debido a su alto rendimiento de agarre inherente, puede utilizarse eficazmente como capas superficiales. Dentro del alcance de la presente invención también se encuentra preparar una película multicapa que tenga al menos una o más capas preparadas a partir de diferentes resinas plásticas como polipropileno (PP), copolímeros de etileno propileno, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno catalizado con metaloceno (mPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE) y/o polietileno de 60 densidad ultrabaja (ULDPE).

En una realización preferida, se describe una capa de componente de película fundida que tiene una propiedad de agarre inherente sobresaliente. Adicionalmente, se desvela una película fundida multicapa que utiliza una capa componente de película fundida preparada a partir de un copolímero de etileno y alfa-olefina catalizado por Ziegler-Natta, en donde la capa de componente de película fundida tiene una fuerza de agarre de al menos 200 gramos-fuerza por pulgada de ancho a 200 % de pre-estiramiento, una resistencia a la perforación lenta superior a 50 J/mm y una

65

resistencia al desgarro TD superior a 450 g/mil, sin aditivos adherentes presentes en la capa de componente de película fundida. En algunas realizaciones, la capa componente de película fundida de la película fundida multicapa puede usarse como capa de revestimiento y núcleo sin pre-mezcla. En realizaciones adicionales, la capa componente de película fundida de la película fundida multicapa es la capa de revestimiento.

5 En otra realización, una capa de componente de película fundida para uso en aplicaciones monocapa y multicapa se prepara a partir de un copolímero de etileno y alfa-olefina catalizado por Ziegler-Natta que tiene una densidad entre aproximadamente 0,910 g/cc y aproximadamente 0,930 g/cc, un hexano extraíble de menos de aproximadamente 3,5 % en peso, una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) entre aproximadamente 20 y aproximadamente 35 dg/min, un índice de fusión ( $I_2$ ) entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 dg/min, un índice de polidispersidad ( $P_m/M_n$ ) entre aproximadamente 3,0 y aproximadamente 5,0, y al menos el 15 % de la fracción de Fracción de Elución de Aumento de Temperatura (TREF) inferior a una temperatura de elución de 35 °C. La capa de componente de película fundida tiene una fuerza de agarre de al menos 200 gramos de fuerza por pulgada de ancho a 200 % de pre-estiramiento y una resistencia a la perforación lenta superior a 50 J/mm. El copolímero se produce haciendo reaccionar etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de catalizador Ziegler-Natta a base de titanio en un proceso en reactor de fase gaseosa a temperatura de reacción en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C. En algunas realizaciones, el catalizador Ziegler-Natta a base de titanio comprende magnesio; un compuesto que tiene la fórmula  $R^1_mSi(OR^2)_n$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ ,  $m = 0-3$ ,  $n = 1-4$ , y  $m + n = 4$ , y en donde cada  $R^1$  y cada  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes; un compuesto que tiene la fórmula  $R^3_xSiX_y$ , en donde  $R^3$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno,  $x = 0-3$ ,  $y = 1-4$ , y  $x + y = 4$ , y en donde cada X y cada  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes; un compuesto que tiene la fórmula  $MX_4$  y  $M(OR^4)_4$ , en donde M es un titanio, en donde  $R^4$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno, y en donde cada  $R^4$  puede ser igual o diferente; un compuesto de nitrógeno aromático sustituido; y un compuesto de haluro de alquilo o haluro aromático que tiene la fórmula  $R^5X$ , en donde  $R^5$  es un grupo alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aromático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, y X se selecciona entre cloro y bromo. De manera importante, no hay aditivos de agarre presentes en la capa de componente de película fundida desde la en este documento.

#### Breve descripción de las figuras

30 FIG. 1 presenta la fuerza de agarre (gramos-fuerza por pulgada de ancho) al % dado de pre-estiramiento del Ejemplo 1 (E1) y la del comercial de 1-Octeno ZN LLDPE (C1); 1-Hexeno ZN LLDPE (C2); y 1-Hexeno metalloceno-LLDPE (C3).

35 FIG. 2 presenta la fuerza de agarre (gramos-fuerza por pulgada de ancho) al % dado de pre-estiramiento del Ejemplo 1 (E1) y la del 1-Hexeno metalloceno LLDPE comercial (C3) tratado con Vistamaxx™: 5 % (C4); y Vistamaxx™: 10 % (C5).

#### Descripción detallada

40 La presente invención se refiere a la producción de LLDPE catalizado por Ziegler-Natta avanzado como una capa de componente de película fundida con una distribución de composición novedosa. Las resinas LLDPE usadas en la presente invención se preparan preferentemente usando este catalizador de Ziegler-Natta avanzado en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. Estas resinas de la presente invención proporcionan una capa de componente de película fundida estirable que puede usarse en monocapa así como en aplicaciones multicapa con un rendimiento deseable sin agente de agarre externo.

#### Componentes Catalíticos y Sistemas Catalíticos

50 El catalizador utilizado en el presente documento es un catalizador de Ziegler-Natta avanzado modificado con ligandos catalíticos de sitio no único y/o interior con una base de Lewis fuerte tal como compuestos aromáticos que contienen un átomo de nitrógeno. Ejemplos de tal catalizador se describen en la patente de Estados Unidos N.ºs 6.992.034 y 7.618.913.

#### Proceso de polimerización/copolimerización y productos poliméricos

55 El etileno y otras alfa-olefinas pueden copolimerizarse con los sistemas catalíticos preparados según los aspectos de la presente invención mediante cualquier método adecuado. Los métodos de polimerización adecuados incluyen fase de suspensión, solución, fase gaseosa y un método de alta presión, o cualquier combinación de los mismos. Un método deseable es una polimerización en fase gaseosa de uno o más de uno o más monómeros de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono, y lo más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. Los copolímeros de etileno preparados según la presente invención pueden ser copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas  $C_3-C_{10}$ . Por lo tanto, son posibles copolímeros que tienen dos tipos de unidades monoméricas, así como terpolímeros que tienen tres tipos de unidades monoméricas. Los comonómeros preferentes incluyen 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno para el catalizador preparado según la presente invención. Ejemplos particulares de tales copolímeros incluyen, por ejemplo, copolímeros de etileno/1-buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímeros de etileno/1-octeno, copolímeros de etileno/4-metil-1-penteno,

terpolímeros de etileno/1-buteno/1-hexeno, terpolímeros de etileno/propileno/1-hexeno y terpolímeros de etileno/propileno/1-buteno.

5 No existen restricciones particulares sobre las condiciones de polimerización para la producción de poliolefinas según la presente invención, como la temperatura de polimerización, tiempo de polimerización, presión de polimerización, concentración de monómero, pero típicamente la temperatura de polimerización es de aproximadamente -100 °C a aproximadamente 300 °C, el tiempo de polimerización es de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 20 horas y la presión de polimerización es típicamente de presión normal a aproximadamente 2,41 MPa (350 psia). Para ajustar el peso molecular durante la polimerización puede usarse hidrógeno o similar. La polimerización puede realizarse en un sistema discontinuo, sistema semicontinuo o sistema continuo, y puede realizarse en una o más etapas bajo diferentes condiciones de polimerización. Las poliolefinas pueden obtenerse directamente del proceso en fase gaseosa, u obtenerse por aislamiento y recuperación de disolvente del proceso en suspensión o solución.

15 En un proceso de polimerización en fase gaseosa se emplea típicamente un ciclo continuo en donde una parte del ciclo de un sistema de reactor, una corriente de gas de ciclado, también conocida como corriente de reciclaje o medio de fluidificación, se calienta en el reactor con el calor de polimerización. Este calor se elimina de la composición de reciclaje en otra parte del ciclo mediante un sistema de enfriamiento externo al reactor. Generalmente, en un proceso de lecho fluidizado de gas para producir polímeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros en ciclo continuo a través de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador o prepolímero en condiciones reactivas. La corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor y se añade monómero nuevo para reemplazar el monómero polimerizado.

20 La presión parcial de etileno puede variar entre 0,07 y 1,72 MPa (10 y 250 psia), preferentemente entre 0,45 y 1,03 MPa (65 y 150 psia), más preferentemente entre 0,52 y 0,97 MPa (75 y 140 psia), y lo más preferentemente entre 0,62 y 0,83 MPa (90 y 120 psia). Más importante aún, una relación de comonómero a etileno en la fase gaseosa debería variar de 0,0 a 0,50, preferentemente entre 0,005 y 0,25, más preferentemente entre 0,05 y 0,20, y lo más preferentemente entre 0,10 y 0,15. La presión del reactor generalmente varía de 0,69 MPa a 3,45 MPa (100 psig a 500 psig). En un aspecto, la presión del reactor se mantiene dentro del intervalo de 1,38 MPa a 3,45 MPa (200 psig a 500 psig). En otro aspecto, la presión del reactor se mantiene dentro del intervalo de 1,38 MPa a 3,45 MPa (250 psig a 350 psig).

25 Los catalizadores preparados según la invención son particularmente útiles para la producción de copolímeros. Tales resinas copoliméricas pueden tener una densidad de 0,958 g/cc o inferior, preferentemente 0,952 g/cc o menos, o incluso 0,940 g/cc o inferior. Según ciertos aspectos de la presente invención, es posible lograr densidades inferiores a 0,910 g/cc e incluso tan bajas como 0,870 g/cc. Las resinas de copolímero producidas según la presente invención contienen preferentemente al menos aproximadamente 75 por ciento en peso de unidades de etileno. De la manera más preferente, las resinas de copolímero de la invención contienen al menos 0,5 por ciento en peso, por ejemplo del 0,5 al 25 por ciento en peso de una alfa-olefina.

40 El peso molecular de los copolímeros puede controlarse de manera conocida, preferentemente usando hidrógeno. Con los catalizadores producidos según la presente invención, el peso molecular puede controlarse adecuadamente con hidrógeno cuando la polimerización se realiza a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 300 °C. Este control del peso molecular puede evidenciarse por un cambio positivo medible del índice de fusión ( $I_2$ ).

45 La distribución de peso molecular (MWD) de los polímeros preparados en presencia de los catalizadores de la presente invención, expresada por los valores de MFR, varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 40. MFR es la relación del índice de fusión de alta carga (HLMI o  $I_{21}$ ) al índice de fusión (MI o  $I_2$ ) para una resina dada ( $MFR = I_{21}/I_2$ ). El copolímero de etileno/1-hexeno que tiene una densidad de 0,910 g/cc a 0,930 g/cc, en una realización preferida, tiene una relación de índice de fusión ( $I_{21}/I_2$ ) de más de aproximadamente 20 a menos de aproximadamente 30.

50 Los polímeros tienen una distribución de peso molecular, un peso molecular promedio en peso a un peso molecular promedio en número ( $P_w/M_n$ ) de más de 2,5 a aproximadamente 8,0, particularmente de más de 2,5 a aproximadamente 4,5, más preferentemente de superior a aproximadamente 3,0 a inferior a aproximadamente 4,0, y lo más preferentemente superior a aproximadamente 3,2 a 3,8. Los polímeros tienen una relación ( $M_z/M_w$ ) de peso molecular promedio  $z$  ( $M_z$ ) a peso molecular promedio en peso superior a 2,5 o superior a 3,5. En una realización, esta relación es de aproximadamente 2,5 y 3,8. En otra realización más, esta relación es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,5. En otra realización más, esta relación es de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3,0. La relación entre el peso molecular promedio  $z$  y el peso molecular promedio en peso ( $M_z/M_w$ ) refleja el entrelazamiento inter - y/o intra-macromolecular y el comportamiento reológico único del polímero.

60 Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los ejemplos a continuación se realizaron en entornos secos, sin oxígeno y disolventes. El contenido de Ti, Si y Mg en el componente catalizador sólido se determinó mediante el método de análisis de emisiones ICP. El índice de fluidez (MI) del polímero se midió a 190 °C, según ASTM D1238. La relación de flujo de fusión (MFR), que es la relación de alto índice de flujo de fusión (HLMI o  $I_{21}$ ) para fundir el índice (MI o  $I_2$ ), se utilizó como una medida de la fluidez en estado fundido y una medida de la distribución del peso molecular del polímero. Se cree que la relación de flujo de fusión es una indicación

de la distribución de peso molecular del polímero, cuanto mayor sea el valor, mayor es la distribución del peso molecular. La densidad se midió según ASTM D 1505-98.

5 Todos los pesos moleculares son peso molecular promedio en peso a menos que se indique lo contrario. Los pesos moleculares (peso molecular promedio en peso ( $P_m$ ) y peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y ( $M_z$ ) se midieron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El punto de fusión de los polímeros se midió por DSC.

10 La distribución de la composición o la distribución de ramificación de cadena corta de polímeros, y el contenido de comonomero y el peso molecular en cada fracción fraccionada se determinaron por TREF y GPC-FTIR a una temperatura alta de 145 °C, caudal de 0,9 ml/min, disolvente de TCB, y la concentración de solución de 2,5 mg/ml.

### **Distribución de la Composición**

15 La distribución de la composición de un copolímero de etileno alfa-olefina se refiere a la distribución de comonomeros entre las moléculas (distribución de ramificaciones de cadena corta) que comprenden los polímeros de polietileno. Como se señaló en la técnica anterior, los catalizadores de Ziegler-Natta (ZN) convencionales, debido a su naturaleza de múltiples sitios activos, típicamente producen resinas que tienen una distribución de peso molecular amplia y una distribución de composición amplia. Estas resinas convencionales de Ziegler-Natta se caracterizan además por comonomeros incorporados predominantemente en las cadenas de bajo peso molecular. Por lo tanto, las resinas preparadas con catalizadores de tipo Ziegler-Natta convencionales tienen buena procesabilidad, alta rigidez y resistencia al desgarro, pero propiedades de tenacidad de película débil (p.ej., propiedades de impacto y perforación por dardo). Algunos ejemplos se muestran en las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.438.238; 4.612.300; 6.172.173, 6.713.189; y 6.355.359.

25 Ciertos catalizadores de metalloceno pueden producir resinas con una distribución de composición estrecha en donde el contenido de comonomero es aproximadamente uniforme entre las cadenas de polímero de diferente peso molecular. Estas resinas de distribución de composición estrecha basadas en metalloceno se caracterizan además por una distribución de peso molecular muy estrecha. Tanto la distribución de ramificación de cadena corta como la distribución de cadena de polímero son homogéneas debido a que los comonomeros están distribuidos uniformemente entre polímeros de diferente peso molecular. Estos mLLDPE, que tienen una distribución de composición estrecha y una distribución de peso molecular estrecha, se conocen por producir películas resistentes con propiedades de impacto y perforación por dardo elevadas pero con una procesabilidad "escasa", baja rigidez y resistencia al desgarro. Algunos ejemplos se muestran en las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.937.299; 4.935.474; y publicación PCT WO 90/03414.

35 La distribución de las ramificaciones de cadena corta puede medirse, por ejemplo, usando Fraccionamiento de Elución de Aumento de Temperatura (TREF) en conexión con un detector de dispersión de luz (LS) en GPC para determinar el peso molecular promedio en peso de las moléculas eluidas del TREF. La combinación de TREF y GPC-LS y FTIR proporciona información sobre la amplitud de la distribución de la composición y si el contenido de comonomero aumenta, disminuye o es uniforme a través de las cadenas de diferentes pesos moleculares.

45 Se encontró que el catalizador Ziegler-Natta utilizado en la presente invención puede producir resinas de la presente invención para exhibir una distribución de composición novedosa en donde los comonomeros se incorporan a las moléculas de polímero de alto peso molecular y se distribuyen de manera sustancialmente uniforme entre las cadenas de polietileno enteras con ausencia sustancial de moléculas de polímero de bajo peso molecular. Las resinas de la presente invención exhiben una distribución de peso molecular controlada que es más estrecha que los copolímeros catalizados por ZN convencionales pero más amplia que los copolímeros catalizados por metalloceno. Las resinas de la presente invención exhiben una distribución de fracción de la Fracción de Elución de Aumento de Temperatura (TREF) única del copolímero, con al menos un 15 % de fracción de TREF por debajo de una temperatura de elución de 35 °C. La descripción detallada de la nueva distribución composicional de las resinas de la presente invención se describe en la publicación de Estados Unidos. *App.* 2013/0253150 A1.

### **Extrusión y propiedades de la película fundida**

55 Las resinas/polímeros para fabricar la capa de componente de película fundida de la presente invención se preparan preferentemente usando los catalizadores de Ziegler-Natta avanzados con las capacidades novedosas descritas anteriormente y métodos para su preparación como se desvela en las patentes de Estados Unidos N.ºs 6.992.034 y 7.618.913.

60 Los polímeros producidos según las enseñanzas de la presente invención se extruyen más fácilmente en productos de película mediante técnicas de procesamiento de película moldeada en comparación con LLDPE comercial de 1-octeno (Ejemplo Comparativo, C1), Super-hexeno comercial (Ejemplo Comparativo, C2) y mLLDPE comercial (Ejemplo Comparativo, C3) de índice de fusión y densidad comparables. Las resinas en la presente invención tienen, para un MI dado, un MWD más estrecho que las resinas de copolímero de hexeno pero más amplio que los mLLDPE. Las resinas de esta invención también exhiben una estructura molecular como la distribución de comonomeros muy similar a las resinas típicas de mLLDPE.

Se usó una línea de película de fusión estándar de Davis para evaluar la capacidad de procesamiento de extrusión de película de LLDPE de la capa de componente de película de fundición de la presente invención frente a los principales productos de LLDPE de grado industrial: es decir, C1, C2 y C3. La línea de fusión incluyó una extrusora KL125 Killion de 1,25 mm a 24:1 de longitud/diámetro (L/D) y un tornillo de uso general, y un troquel de 30,48 cm (12") de ancho y un tren de rodillos. El espacio del troquel se estableció en 30 mils. El apilamiento de rodillos fundidos se compone de dos rodillos controlados por temperatura individualmente en una configuración de envoltura en S. La lámina de fusión de la matriz entra en contacto con el rodillo de envoltura en S superior. Un cuchillo de aire fija la lámina al rodillo. La cortina fundida mide aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada). La reducción a la película se logra ajustando la velocidad del apilamiento de rodillos de fundición. Solo para la lámina de fusión, un rodillo de calandrado presiona contra la lámina de fusión en el rodillo de envoltura superior. Este rodillo se desconectó para la película. La película que sale del apilamiento de rodillos fundidos se alimenta al rodillo de presión de la unidad maestra y, a continuación, a una bobinadora controlada por torque. Un ligero gradiente de velocidad positiva se mantiene entre el espacio y el apilamiento de rodillos fundidos para eliminar cualquier holgura en la película.

La película se recogió manualmente a la salida del rodillo de presión. Se colocó suavemente sobre un papel Kraft de 5 mil sobre la mesa de trabajo. Se colocó una segunda capa de papel Kraft sobre la película. Se creó un sándwich de papel/película/papel de 30,48 cm (6 pies) de largo. Se recuperaron tiras de película para ensayos de agarre de este sándwich. El papel proporcionó una base elástica que impartió rigidez durante el corte. Se pueden montar varias pilas de sándwich una encima de la otra para cortar varias muestras.

La capa de componente de película fundida de la presente invención puede tener un valor de fuerza de agarre inicial o primera al 0 % de pre-estiramiento de aproximadamente 200 a 280 gramos de fuerza por pulgada de ancho. La fuerza de agarre se midió según ASTM D 5458 utilizando un probador de Agarre de Recursos de Ensayo instalado en un comprobador de tracción universal Instron 3365. El método de ensayo ASTM D5458 se modificó usando una muestra de película de plano inclinado recién estirada con cada réplica. Ambas muestras de película se presionaron juntas haciendo rodar un rodillo pesado antes del ensayo. La fuerza de agarre se midió al 0 %, 100 % y 200 % de característica de pre-estiramiento de las aplicaciones de envoltura manual y envoltura con máquina. Solo la tira de ensayo inferior (plataforma) se estira hasta el porcentaje de estiramiento deseado.

Los ensayos de perforación lenta se realizaron según ASTM D 5748. El ensayo de perforación utiliza una sonda recubierta de teflón con forma de pera de 1,91 cm (0,75 pulg.) de diámetro con un medidor de tracción universal Instron 3365. La velocidad de descenso de la sonda es 508 mm/min. La muestra de película expuesta tiene 10,16 cm (4 in) de diámetro sujeta en una abrazadera de 15,24 cm por 15,24 cm (6 pulgadas por 6 pulgadas). Para reducir el deslizamiento, se inserta papel de lija de grano fino entre la abrazadera de metal y la película. Los datos de perforación lenta se indican como energía en la rotura normalizada al grosor de la película, J/mm

Las medidas de tracción se realizaron según ASTM D882.

La película Elmendorf Tear (g/mil) se realizó según ASTM D 1922.

### Ejemplos

Para proporcionar una mejor comprensión de la discusión anterior, se ofrecen los siguientes ejemplos no limitantes. Aunque los ejemplos pueden dirigirse a realizaciones específicas, no deben considerarse limitantes de la invención en ningún aspecto específico.

### Polimerización

Los copolímeros de etileno/1-hexeno de los Ejemplos 1 y 2 (E1 y E2) enumerados en las Tablas 1 a 3 se produjeron según el siguiente procedimiento general. La polimerización se realizó en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que funcionaba a aproximadamente 2,07 MPa (300 psig) de presión total. El gas fluidizante se pasó a través del lecho a una velocidad de aproximadamente 0,55 m (1,8 pies) por segundo. El gas fluidizante que sale del lecho entró en una zona de desacoplamiento de resina ubicada en la porción superior del reactor. El gas de fluidización después entró en un circuito de reciclaje y pasó a través de un compresor de gas de ciclo y un intercambiador de calor enfriado por agua. La temperatura del agua del lado de la carcasa se ajustó para mantener la temperatura de reacción al valor especificado en el intervalo de 79,44 °C a 90,56 °C (175 °F a 195 °F). Etileno, hidrógeno, Se alimentaron 1-hexeno y nitrógeno al circuito de gas del ciclo justo corriente arriba del compresor en cantidades suficientes para mantener la composición de gas deseada. Las composiciones de gases se midieron mediante un analizador de GC en línea. El catalizador en forma de prepolímero se inyectó en el lecho del reactor a través de un tubo de inyección de acero inoxidable a una velocidad suficiente para mantener la velocidad de producción de polímero deseada. Se usó gas nitrógeno para dispersar el catalizador en el reactor. El producto se retiró del reactor, el polímero se recogió después de la descarga y la desgasificación en el flujo descendente, los gases se reciclaron en los bucles y el catalizador residual y el cocatalizador en la resina se desactivaron con una purga de nitrógeno húmedo. El producto en polvo final (polímero) se transfirió a extrusión y se granuló en producto granular. El hexano extraíble del Ejemplo 1 (E1) y el Ejemplo 2 (E2) fueron 2,8 y 2,5, respectivamente.

**Propiedades del polímero y propiedades de la película fundida**

5 Los polímeros resultantes caracterizados por DSC y GPC se extruyeron usando la Línea de Película Fundida Estándar de Davis. Las condiciones del proceso de la película en el piloto de Película Fundida Estándar de Davis se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Condición de la película fundida**

Muestras		E1	E2	C1	C2	C3	C4	C5
Mezcla de Resina		ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno	Vistamaxx™	Vistamaxx™
Porcentaje de Mezcla	%	0	0	0	0	0	5	10
Condiciones de Extrusión								
Tornillo	rpm	75	75	75	75	75	75	75
Velocidad de enrollado de apilamiento	fpm	90	90	93	95	92	85	85
Temperatura de Fusión	°F	395	388	377	373	382	382	381
Temp. Zona 1 del Tambor	°F	350	350	348	350	351	350	350
Temp. Zona 2 del Tambor	°F	407	410	405	406	406	406	406
Temp. Zona 3 del Tambor	°F	415	419	415	415	414	415	415
Temp. del Adaptador	°F	425	415	387	390	393	397	397
Temp. Zona 1 del Troquel	°F	435	397	387	381	388	392	392
Temp. del rodillo superior con envoltura en S	°F	105	105	105	105	105	105	105
Temp. del rodillo inferior con envoltura en S	°F	105	105	105	105	105	105	105
Espesor de película	mil	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

10 El ejemplo Comparativo C1 es un copolímero de octeno comercial. El ejemplo Comparativo C2 es un copolímero de hexeno Z/N LLDPE comercial; y el Ejemplo Comparativo C3 es un copolímero de hexeno metaloceno-LLDPE. El ejemplo Comparativo C4 es un copolímero de hexeno metaloceno-LLDPE(C3) comercial tratado con un agente de agarre externo al 5 % Vistamaxx™ 6102 FL. El ejemplo Comparativo C5 es copolímero de hexeno metaloceno-LLDPE (C3) comercial tratado con 10 % de agente de agarre externo Vistamaxx™ 6102 FL. Las propiedades del polímero y  
 15 la película fundida se muestran en las Tablas 2 - 3.

**Tabla 2. Propiedades de la película fundida**

	E1	E2	C1	C2	C3
M1	2,16	1,98	2,3	3,2	3,5
Densidad, g/cc	0,918	0,917	0,917	0,918	0,918
Rotura por Tracción MD, MPa	44	49	40	41	38
Rotura por Tracción TD, MPa	29	29	33	23	35
Elongación de Rotura MD, %	474	562	514	492	620
Elongación de Rotura TD, %	843	812	840	815	715
Fluencia MD, MPa	10	10	8	10	8
Fluencia TD, Mpa	10	9	8	8	7
Elongación de Rendimiento MD, %	15	13	18	15	15
Elongación de Rendimiento TD, %	11	11	12	11	11
Desgarro MD, g/mil	101	148	373	201	211
Desgarro TD, g/mil	465	477	461	633	299
Perforación, baja tasa de deformación (@508 mm/min)					
Energía en Rotura, J/mm	59	74	51	46	61
Fuerza de Agarre, gm/in (0 % de pre-estiramiento)	236	260	26	131	28
Fuerza de Agarre, gm/in (100 % de pre-estiramiento)	211	212	31	75	25
Fuerza de Agarre, gm/in (200 % de pre-estiramiento)	225	318	39	111	11

Como se muestra en la Tabla 2, la resistencia al desgarro TD de los ejemplos 1 y 2 (E1 y E2) que se fabricaron a partir

de un catalizador de Ziegler-Natta avanzado según la presente invención son comparables al copolímero de octeno comercial (C1) y mucho más fuerte que el copolímero de hexeno metaloceno-LLDPE comercial (C3). La propiedad de perforación de E1 y E2 es mejor que la del copolímero de octeno comercial (C1) y el copolímero de hexeno comercial Z/N LLDPE (C2) y comparable a la del copolímero de hexeno metaloceno-LLDPE (C3) comercial.

5 La fuerza de agarre de los ejemplos 1 y 2 (E1 y E2) bajo 0 % de pre-estiramiento es superior a 200 gramos, que es mucho más elevada que la de todos los ejemplos comparativos C1, C2 y C3. Como las películas se estiran previamente al 100 % y al 200 %, la fuerza de agarre de E1 y E2 aún mantiene más de 200 gramos de fuerza por pulgada de ancho, que es significativamente mayor que todos los ejemplos comparativos C1, C2 y C3 sin agente de agarre externo.

10

**Tabla 3.** Propiedades de agarre de la película fundida (fuerza de agarre, gm/in)

	<b>E1</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>C5</b>
% de Vistamaxx™	0	0	5	10
0 % de pre-estiramiento	236	28	184	302
100 % de pre-estiramiento	211	25	135	195
200 % de pre-estiramiento	225	11	98	119

15 Como se muestra en la Tabla 3, cuando se aplicó un agente de agarre externo como Vistamaxx™ 6102FL a la muestra comparativa C3, la fuerza de agarre aumenta notablemente por debajo del 0 % de pre-estiramiento. Pero a medida que avanza el pre-estiramiento, la fuerza de agarre del C3 tratado con Vistamaxx™ (muestras C4 y C5) disminuye gradualmente. Con aproximadamente un 200 % de pre-estiramiento, la fuerza de agarre de ambas muestras C4 y C5 disminuyó por debajo de 120 gramos de fuerza por pulgada de ancho. La fuerza de agarre de E1 de la presente invención permanece constantemente por encima de 200 gramos de fuerza por pulgada de ancho en el mismo rango de pre-estiramiento.

## REIVINDICACIONES

1. Una película fundida multicapa, que comprende una capa de componente de película fundida preparada a partir de un copolímero de etileno y alfa-olefina catalizado por Ziegler-Natta que tiene:
- 5 una densidad entre 0,910 g/cc y 0,930 g/cc; un hexano extraíble de menos del 3,5 % en peso; una relación de índice de fusión ( $I_2/I_1$ ) entre 20 y 35 dg/min; un índice de fusión ( $I_2$ ) entre 0,5 y 10 dg/min; un índice de polidispersidad ( $P_m/M_n$ ) entre 3,0 y 5,0; y al menos el 15 % de la fracción de Fracción de Elusión de Aumento de Temperatura (TREF) por debajo de una temperatura de elución de 35 °C;
- 10 en donde la capa de componente de película fundida tiene una fuerza de agarre medida según ASTM D 5458 de al menos 200 gramos de fuerza por pulgada de ancho con 200 % de estiramiento previo y una resistencia a la perforación lenta medida según ASTM D 5748 superior a 50 J/mm.
2. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde el copolímero se produce haciendo reaccionar etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio en un proceso de reactor en fase gaseosa a temperatura de reacción en el intervalo de 50 °C a 100 °C.
3. La película fundida multicapa de la reivindicación 2, en donde el comonómero alfa-olefina se selecciona entre 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno.
- 20 4. La película fundida multicapa de la reivindicación 2, en donde el catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio comprende:
- a. magnesio;
- 25 b. un compuesto que tiene la fórmula  $R^1_mSi(OR^2)_n$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ ,  $m = 0-3$ ,  $n = 1-4$ , y  $m + n = 4$ , y en donde cada  $R^1$  y cada  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes;
- c. un compuesto que tiene la fórmula  $R^3_xSiX_y$ , en donde  $R^3$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno,  $x = 0-3$ ,  $y = 1-4$ , y  $x + y = 4$ , y en donde cada X y cada  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes;
- 30 d. un compuesto que tiene la fórmula  $MX_4$  y  $M(OR^4)_4$ , en donde M es un titanio, en donde  $R^4$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno, y en donde cada  $R^4$  puede ser igual o diferente;
- e. un compuesto de nitrógeno aromático sustituido; y
- f. un haluro de alquilo o un compuesto de haluro aromático que tiene la fórmula  $R^5X$ , en donde  $R^5$  es un grupo alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aromático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, y X se selecciona entre cloro y bromo.
- 35 5. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde no hay aditivos de agarre presentes en la capa de componente de película fundida.
6. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa de componente de película fundida puede usarse tanto como capa superficial como capa central sin pre-mezcla.
- 40 7. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa de componente de película fundida es la capa externa.
- 45 8. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde la capa de componente de película fundida tiene una resistencia al desgarro TD medida según ASTM D 1922 superior a 450 g/mil.
9. La película fundida multicapa de la reivindicación 1, en donde el copolímero se produce haciendo reaccionar etileno y un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio y un co-catalizador de alquilaluminio a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 100 °C, una presión parcial de etileno de 0,07 MPa y 2,41 MPa (10 psi y 350 psi), y una relación de comonómero a etileno de 0,01 a 0,50.
- 50 10. La película fundida multicapa de la reivindicación 9, en donde el comonómero alfa-olefina se selecciona entre 1-hexeno, 1-octeno y 1-buteno.
- 55 11. La película fundida multicapa de la reivindicación 9, en donde el catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio comprende:
- g. magnesio;
- 60 h. un compuesto que tiene la fórmula  $R^1_mSi(OR^2)_n$ , en donde  $R^1$  y  $R^2$  son átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ ,  $m = 0-3$ ,  $n = 1-4$ , y  $m + n = 4$ , y en donde cada  $R^1$  y cada  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes;
- i. un compuesto que tiene la fórmula  $R^3_xSiX_y$ , en donde  $R^3$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno,  $x = 0-3$ ,  $y = 1-4$ , y  $x + y = 4$ , y en donde cada X y cada  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes;
- 65 j. un compuesto que tiene la fórmula  $MX_4$  y  $M(OR^4)_4$ , en donde M es un titanio, en donde  $R^4$  es átomos de carbono  $C_1-C_{20}$ , X es halógeno, y en donde cada  $R^4$  puede ser igual o diferente;
- k. un compuesto de nitrógeno aromático sustituido; y

I. un haluro de alquilo o compuesto de haluro aromático que tiene la fórmula  $R^5X$ , en donde  $R^5$  es un grupo alquilo que contiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aromático que contiene de 6 a 18 átomos de carbono, y X se selecciona entre cloro y bromo.

5

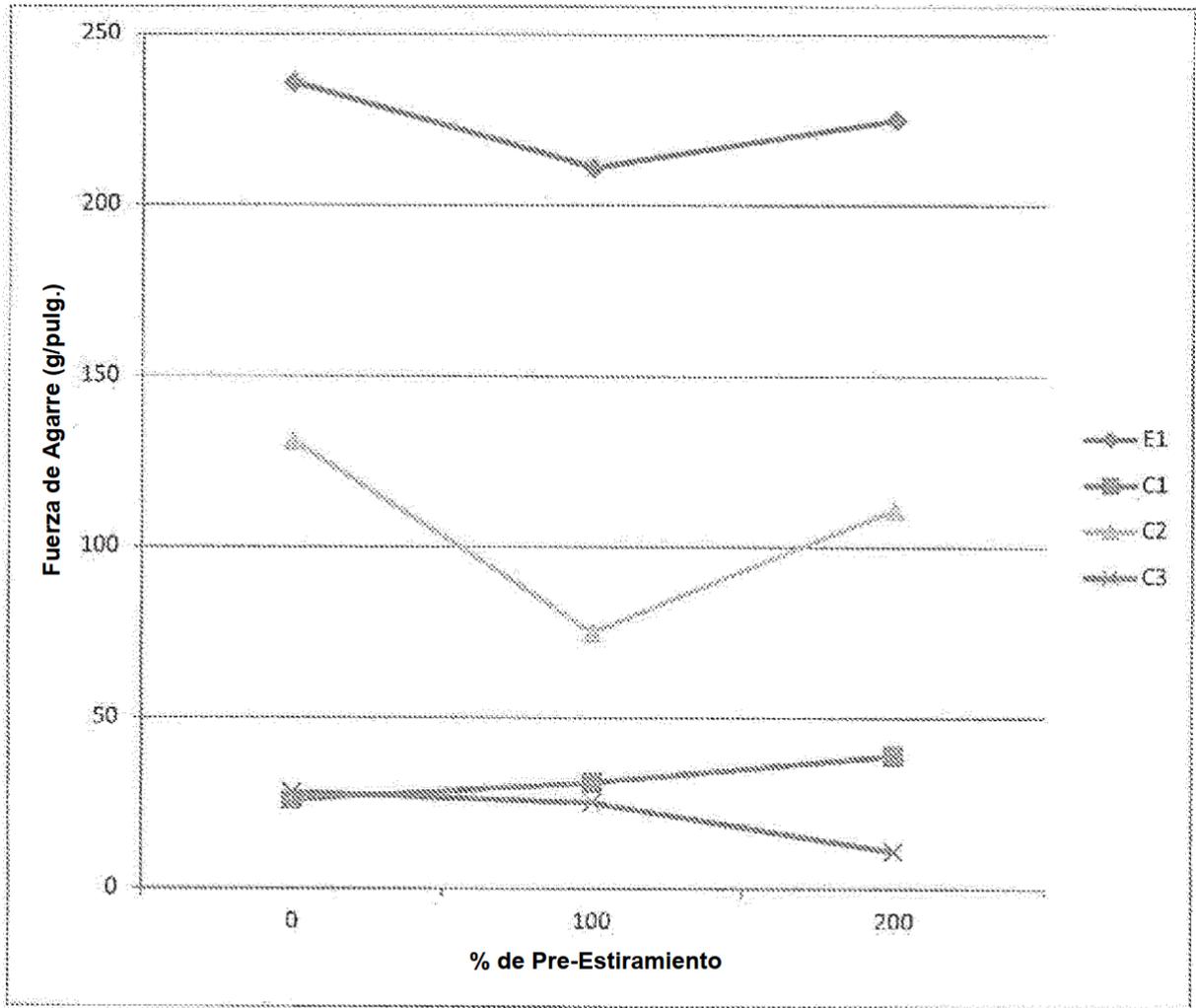


FIG. 1

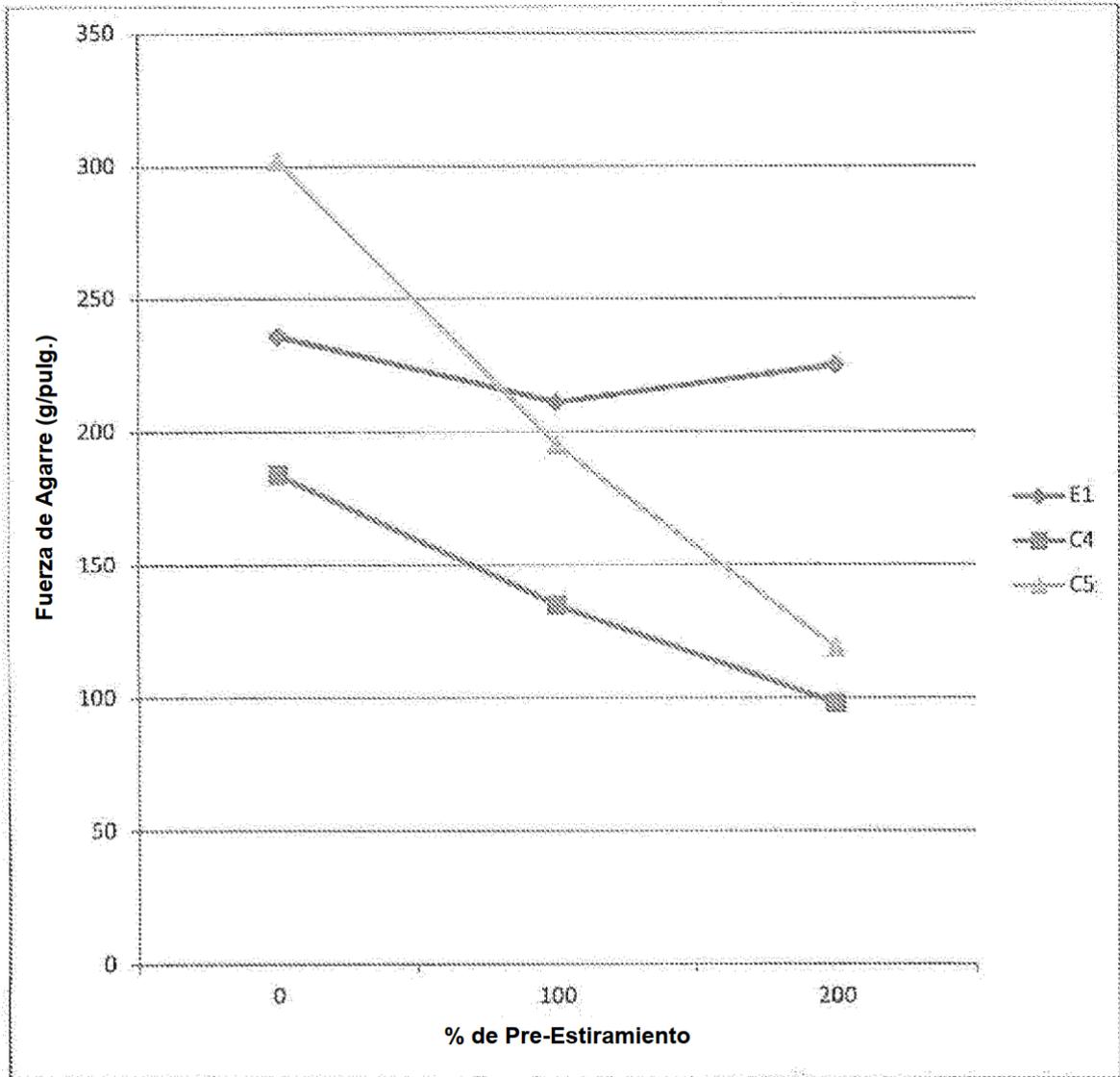


FIG. 2