

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 301**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2010 E 10730333 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2448979**

54 Título: **Polímero etilénico y su uso**

30 Prioridad:

01.07.2009 US 222379 P

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

30.08.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**TAHA, ANGELA;
ONER-DELIORMANLI, DIDEM;
WALTON, KIM;
QIU, XIAOHUA y
HE, YIYONG**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 421 301 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

Polímero etilénico y su uso.

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros catalizados con metaloceno se han comercializado durante muchos años, y se usan en muchas aplicaciones de uso final, tales como envasado, higiene personal, automoción, solados, adhesivos, fibras, materiales no tejidos, películas, láminas, y materiales textiles. Los polímeros catalizados con metaloceno tienen ciertas ventajas, tales como distribuciones estrechas del peso molecular. Algunos de los polímeros catalizados con metaloceno son polímeros homogéneos que tienen cadenas de ramificación largas que mejoran su capacidad de procesado. Sin embargo, los polímeros catalizados con metaloceno aún están sometidos a degradación bajo luz ultravioleta y tienen características de reticulación que hacen que su uso en ciertas aplicaciones sea más estimulante. Además, estos polímeros catalizados con metaloceno que tienen niveles relativamente altos de cadenas de ramificación largas típicamente presentan mala resistencia adhesiva en caliente y/o un estrecho intervalo de sellado, que les hace menos útiles en ciertas aplicaciones de película.

15 Los polímeros catalizados con metaloceno conocidos incluyen tanto (a) los polímeros de etileno sustancialmente lineal, con ramificación homogénea, ("SLEP") que se preparan usando catalizadores de geometría con restricciones ("Catalizador CGC"), tal como se describe en los documentos USP 5.272.236 y USP 5.278.272, y WO93/08221, así como los polímeros de etileno lineales homogéneos ("LEP") que se preparan usando otros metalocenos (denominados "catalizadores bis-CP"). Diversas calidades de SLEP, que tienen una diversidad de densidades y índices de fusión, están disponibles en el mercado en The Dow Chemical Company como elastómeros de poliolefina ENGAGE™ o plastómeros AFFINITY™. Diversas calidades de LEP están disponibles en el mercado en ExxonMobil Chemical Company como polímeros EXACT™ o EXCEED™.

Una característica de los polímeros catalizados con metaloceno es que tienen un nivel significativo (típicamente mayor que 300 ppmp) de insaturación residual, estando tal insaturación en diversas combinaciones y cantidades de uno o más de los siguientes grupos insaturados: vinilo, vinilideno, vinilo-3 y vinilos tri-sustituídos

25 Se cree que tales insaturaciones residuales, y particularmente los grupos vinilo-3, contribuyen a la degradación a largo plazo del polímero, así como a las dificultades para controlar cualquiera o toda la reticulación deseada en algunas aplicaciones o la reticulación no deseada (tal como la formación de geles) en otras aplicaciones de uso final (tal como películas).

Además, para aplicaciones en forma de película, es deseable tener un amplio intervalo de enlace térmico (rango de temperatura) así como una temperatura de inicio de adherencia en caliente relativamente baja.

Breve resumen de la invención

35 En una primera realización de la invención, se proporciona un polímero etilénico que comprende: una densidad polimérica global no mayor que 0,905 g/cm³; una insaturación total no mayor que 125 por 100.000 carbonos; y una gelificación GI200 no mayor que 15; hasta 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos; un contenido de vinilo-3 menor que 5 por 100.000 carbonos; y un número total de grupos vinilo/1000 carbonos menor que la cantidad (8000/M_n), donde el contenido de vinilo-3 y las mediciones del grupo vinilo se miden por cromatografía de permeación en gel (145°C) y RMN 1H (125°C).

El polímero etilénico preferiblemente comprende una proporción de grupos vinilo a grupos olefina totales de acuerdo con la fórmula:

$$40 \quad GV/GOT > (\text{porcentaje molar de comonómero } / 0,1)^a \times 10^a \times 0,8$$

donde a = -0,24, GV = grupos vinilo, y GOT = grupos olefina totales.

El polímero etilénico puede comprender también preferiblemente una insaturación total de aproximadamente 10 a aproximadamente 125 por 100.000 carbonos de insaturación total; y hasta 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos; y una gelificación GI200 no mayor que 15.

45 El polímero etilénico puede comprender también una cantidad de vinilos y una cantidad de insaturación total, en el que la proporción de cantidad de vinilos:cantidad de insaturación total es al menos 0,2:1, preferiblemente al menos 0,3:1, más preferiblemente al menos de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,8:1; y el polímero etilénico puede tener menos de 5 por 100.000 carbonos de contenido de vinilo-3. El polímero etilénico puede tener también menos de 5 por 100.000 carbonos de contenido de vinilo-3.

50 Otra realización de la invención son composiciones que comprenden, o están fabricada a partir de, al menos un polímero etilénico descrito en este documento, en el que al menos una parte del polímero etilénico se ha reticulado, o funcionalizado.

5 Se contemplan también una composición que comprende, o se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico descrito en este documento y al menos otro polímero natural o sintético, preferiblemente seleccionado entre el grupo que consiste en al menos un agente termoplástico, al menos un polímero elastomérico de olefina y al menos un copolímero de bloque estirénico. Se contemplan también otras composiciones que comprenden, o se obtienen a partir de, al menos un polímero etilénico descrito en este documento y al menos otro componente seleccionado del grupo que consiste en un agente de pegajosidad, una cera, y un aceite.

Las composiciones que comprenden una dispersión o emulsión de partículas en un fluido son también una realización de la invención, en la que las partículas comprenden, o se obtienen a partir de, al menos un polímero etilénico descrito en este documento.

10 Otra realización incluye un polímero etilénico que comprende: una densidad polimérica global no mayor que 0,9 g/cm³; una insaturación total no mayor que 125 por 100.000 carbonos; una gelificación GI200 no mayor que 15; un contenido de vinilo-3 menor que 5 por 100.000 carbonos; y una cantidad de vinilos y una cantidad de insaturación total, en la que la proporción de cantidad de vinilos:cantidad de insaturación total es entre 0,4:1 y 0,8:1.

15 También se reivindican los artículos fabricados en los que al menos una capa o parte del artículo fabricado comprende, o se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico de la invención, preferiblemente en el que el artículo fabricado comprende una película, una lámina, una fibra, un material no tejido, un material laminado, o un material compuesto.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

20 "Composición", tal y como se usa, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

25 "Combinación" o "combinación de polímero", tal y como se usa, significa una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una combinación puede ser miscible o no (no hay separación de fases a nivel molecular). Una combinación puede tener o no fases separadas. Una combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos x, y otros métodos conocidos en la técnica. La combinación puede verse afectada por una mezcla física de dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de combinación en estado fundido o combinaciones) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

30 "Lineal", tal y como se usa, se refiere a polímeros donde la estructura básica del polímero de un polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, por ejemplo, el polímero está sustituido con un promedio menor que 0,01 ramificaciones largas por 1000 carbonos.

35 "Polímero" se refiere a una composición polimérica preparada polimerizando monómeros, sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por tanto, el término genérico "polímero" abarca el término "homopolímero," normalmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, y el término "interpolímero" como se ha definido. Las expresiones " polímero de etileno/ α -olefina" son indicativas de interpolímeros como se ha descrito.

40 "Interpolímero", tal y como se usa, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (normalmente empleados para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

"Polímero etilénico" se refiere a un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener uno o más comonómeros.

45 El término "interpolímero de etileno/ α -olefina" se refiere a un interpolímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina.

Métodos de ensayo y mediciones

50 **Densidad:** la densidad de un polímero (g/cm³) se mide de acuerdo con ASTM-D 792-03, Método B, en isopropanol. Las muestras se miden tras 1 hora del moldeo después del acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23°C durante 8 min para conseguir el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldean por compresión de acuerdo con ASTM D-4703-00, Anexo A, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190°C y una velocidad de enfriamiento de 15°C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfría a 45°C en la prensa con enfriamiento continuado hasta que esté "fría al tacto".

Índices de Fusión y Proporción de Índice de Fusión: el índice de fusión (I_2) de un polímero se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos, y el índice de fusión (I_{10}) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos. La proporción de índice de fusión (I_{10}/I_2) es una proporción de estos dos índices de fusión.

- 5 **Calorimetría Diferencial de Barrido:** la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) puede usarse para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, el Q1000 DSC de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un tomamuestras automático se usa para realizar este análisis. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se funde a presión en una película fina a aproximadamente 175°C; la muestra fundida se
10 enfría después al aire a temperatura ambiente (~25°C). Se extrae una muestra de 3-10 mg, de 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se pone en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y se cierra por corrugado. Después se realiza un análisis para determinar sus propiedades térmicas. El comportamiento térmico de la muestra se determina aumentando y disminuyendo gradualmente la temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180°C y se mantiene
15 isoterma durante 3 minutos para eliminar su historial térmico. Después, la muestra se enfría a una velocidad de enfriamiento de -40°C a 10°C/minuto y se mantiene isoterma a -40°C durante 3 minutos. La muestra después se calienta a 150°C (esta es la "segunda rampa térmica") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y de segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza ajustando los criterios de valoración de la medición inicial desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C. La curva de calentamiento se analiza ajustando los criterios de valoración de la medición inicial desde -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura pico de fusión (T_m), la temperatura pico de cristalización (T_c), el calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando:

$$\% \text{ Cristalinidad} = ((H_f)/(292 \text{ J/g})) \times 100.$$

- 25 El calor de fusión (H_f) y la temperatura pico de fusión se presentan a partir de la segunda curva de calentamiento. La temperatura pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

- Mediciones de Peso Molecular por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC):** El sistema GPC consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, MA) 150C de alta temperatura (otros instrumentos GPC de alta temperatura adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Modelo 210 y Modelo 220) equipado con un refractómetro diferencial integrado (RI). Los detectores adicionales pueden incluir un detector de infra-rojos IR4 de
30 Polymer ChAR (Valencia, España), un detector láser de dispersión de luz de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, y un viscosímetro de disolución de 4 capilares 150R de Viscotek (Houston, TX). Un GPC con los dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores en ocasiones se denomina "3D-GPC", mientras que el término "GPC" en solitario generalmente se refiere a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el detector de dispersión de luz con un ángulo de 15 grados o con un ángulo de
35 90 grados con fines de cálculo. La recogida de datos se realiza usando el software Viscotek TriSEC, Versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema está equipado también con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Pueden usarse columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30 cm de longitud de Shodex HT803 de 13 micrómetros o cuatro columnas de 30 cm de Polymer Labs con relleno con tamaño de poro mixto de 20 micrómetros
40 (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestra funciona a 140°C y el compartimento de la columna funciona a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestra contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se rocían con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 microlitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

- La columna de GPC ajustada se calibra antes de hacer pasar el polímero haciendo pasar veintiún patrones de poliestireno con distribución estrecha del peso molecular. El peso molecular (PM) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 de gramos por mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas de "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas patrón se adquirieron en
50 Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores de 1.000.000 gramos por mol y 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 de gramos por mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con agitación moderada durante 30 minutos. Las mezclas patrón estrechas se ensayaron en primer lugar y en orden descendente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los picos de peso molecular del patrón de poliestireno se convierten en P_m de polietileno usando los valores K y a de Mark-Houwink (en ocasiones denominados α) mencionados posteriormente para poliestireno y polietileno.

- Con un 3D-GPC se obtienen también independientemente el peso molecular promedio ponderal absoluto (" $P_{m,Abs}$ ") y la viscosidad intrínseca a partir de patrones de polietileno estrechos adecuados usando las mismas condiciones mencionadas previamente. Estos patrones de polietileno lineal estrechos pueden obtenerse se Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Partes N° PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque sistemático para la determinación de diferencias entre múltiples detectores se realiza de una manera consistente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym.*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.*, Capítulo 13, (1992)), optimizando los resultados logarítmicos del triple detector (Pm y viscosidad intrínseca) a partir de poliestireno expandido 1683 de Dow (American Polymer Standards Corp.; Mentor, OH) o su equivalente para los resultados de calibración de columna patrón estrecha a partir de la curva de calibrado de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de peso molecular, que tienen en cuenta la determinación de transferencia volumen del detector, se obtienen de una manera consistente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvilo, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada global usada en la determinación del peso molecular se obtiene a partir del área del detector de masa y la constante del detector de masa derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Los pesos moleculares calculados se obtienen usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masa y la constante de dispersión de luz debería determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular por encima de aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro puede realizarse usando los métodos descritos por el fabricante o, como alternativa, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen suficientemente bajas para no tener que abordar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Contenido de Comonomero por RMN ¹³C: Se sabe bien cómo usar métodos espectroscópicos de RMN para determinar la composición de un polímero. ASTM D 5017-96, J. C. Randall et al., en "RMN and Macromolecules" ACS Symposium series 247, J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc, Washington, D.C., 1984, Ch. 9, y J. C. Randall en "Polymer Sequence Determination", Academic Press, New York (1977) proporcionan métodos generales de análisis de polímeros por espectroscopía RMN. Las muestras de polímero para el análisis por RMN ¹³C se prepararon como soluciones al 6% en peso. El disolvente era una mezcla 5/95 (p/p) de paradiclorobenceno-d4 y ortodiclorobenceno con acetilacetato de cromo 0,025 M añadido como agente de relajación. Típicamente, se disolvieron 0,2 g de polímero en 2,5 g de la mezcla de disolventes en un tubo de RMN 10 mm. Después de una purga con N₂, el tubo de RMN se tapó y se calentó en un bloque calefactor ajustado a 150°C para disolver el polímero. Las muestras se agitaron con formación de vórtice durante el calentamiento para facilitar la homogenización de la muestra. Una vez que la muestra/disolvente alcanzó el aspecto de una sola fase y fluyó de forma consistente, el tubo de muestra se dejó en el bloque calefactor durante más de 24 horas con fines de homogenización.

Se usó un sistema Varian Inova de 400 MHz para tomar los espectros RMN ¹³C. Se usaron los siguientes parámetros: temperatura a 400K, anchura espectral 25.000 Hz, tiempo de adquisición 1,3 segundos, pulso de 90 grados, retraso de relajación 6 segundos, 8000 barridos, y desacoplamiento de puertas invertidas con modulación de Waltz. Los archivos de degradación de la inducción libre (FID) se procesaron usando NUTS. El espectro se apodizó con una función coseno. Después se llevó a cero una vez y se sometió a Transformada de Fourier. El espectro se llevó a fase y la medición inicial se corrigió manualmente. Se aplicó un intervalo integral pre-definido para generar una lista de integrales en los intervalos de desplazamiento químico especificados en XH. Qiu, O.D. Redwine, G. Gobbi, A. Nuamthanom, P.L. Rinaldi, *Macromolecules*, **40**, 6879 (2007). Se usó un "análisis por mínimos cuadrados lineal con restricción" (en M.R. Seger, G.E. Maciel, *Anal. Chem.*, **76**, 5734 (2004)) para analizar la lista integral para composición y distribución de tríadas.

Insaturaciones Residuales determinadas por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹H: las muestras para los experimentos de RMN ¹H se prepararon disolviendo los polímeros en una mezcla de disolventes, tetracloroetano-d₂/percloroetileno (50/50 v/v), en un tubo convencional de RMN. Los tubos se calentaron después en un bloque calefactor ajustado a 115°C hasta que los polímeros se disolvieron completamente. Los espectros de RMN ¹H se realizaron en un espectrómetro Varian Inova de 600 MHz usando una sonda inversa de banda ancha. Para cada muestra, se realizaron dos experimentos. El primero es un experimento convencional de un solo pulso de RMN ¹H para cuantificar el pico de polímero respecto al pico de disolvente. El segundo es un experimento presaturado de RMN ¹H para suprimir la estructura básica del pico de polímero (~1,4 ppm). Los grupos finales se cuantificaron después por referencia al mismo pico de disolvente. Se usaron los siguientes parámetros de adquisición: retraso de relajación 5*Ti, pulso de 90 grados de 8 µs, tiempo de adquisición 2 s, tiempo de presaturación 0,5 segundos con satpwr = 1, 128-256 barridos. Los espectros se centraron a 4 ppm con una anchura espectral de 10000 Hz. Todas las mediciones se realizaron sin agitar la muestra a 110 ± 1°C. Los espectros de RMN ¹H se referenciaron a 5,99 ppm para el pico de resonancia del disolvente (tetracloroetano protonado residual).

Grupo	Estructura	Notación	δ (ppm)	J (\pm 0,5 Hz)
Vinileno		Vy1 - <i>trans</i>	5,49	Triplete (3,8)
		Vy1 - <i>cis</i>	5,44	Triplete (4,4)
		Vy2 - <i>trans</i>	~5,52	multiplete
		Vy2 - <i>cis</i>	~5,49	multiplete
		Vy3	5,43 5,26	Doble-triplete (15,0, 7,0) Doble-doblete (15,3, 7,8)
Insaturación trisustituída		T1 - <i>trans</i>	5,28	Cuadruplete (6,4)
		T2 - <i>cis</i>	5,23	Triplete (6,5)
		T2 - <i>trans</i>	5,22	Triplete (6,5)
		T3	5,23	Triplete (6,2)
		T4	5,20	Triplete (~6)
		T5	5,18	Triplete (?)
	T6	4,95		
Vinilo		V1	5,90 5,07 5,01	Doble-doble-triplete Doblete (17,1) Doblete (10,3)
		V2	5,67 ~5,03	

Grupo	Estructura	Notación	δ (ppm)	J ($\pm 0,5$ Hz)
Vinilideno		Vd1	4,86 4,81	Singlete Singlete
		Vd2	4,83 4,76	Singlete Singlete
		Vd3	4,80	Singlete

Gelificación de los polímeros

Geles

Método/Descripción del ensayo GI200

- 5 Extrusora: Modelo OCS ME 20 disponible en OCS Optical Control Systems GmbH Wullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania o equivalente.

Parámetro	Tornillo Normalizado
L/D	25/1
Revestimiento	Cromo
Proporción de compresión	3/1
Zona de Alimentación	10D
Zona de Transición	3D
Zona de Dosificación	12D
Zona de Mezcla	---

Troquel de Película Fundida: troquel plano, 150 x 0,5 mm, disponible en OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

- 10 Cuchilla de Aire: cuchilla de aire OCS para perforar la película en el rodillo refrigerador, disponible en OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Rodillos Refrigeradores de Película Fundida y Unidad de Bobinado: OCS Modelo CR-8, disponible en OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente.

Número de Perfil		070	071	072
ÍNDICE DE FUSIÓN	dg/min	0,1-1,2	1,2-3,2	3,2-32
Densidad	g/cm ³	TODOS	TODOS	TODOS
Cuello	°C	25 \pm 3	25 \pm 3	25 \pm 3
Zona 1	°C	180 \pm 5	160 \pm 5	140 \pm 5

ES 2 421 301 T3

Número de Perfil		070	071	072
Zona 2	°C	240 ± 5	190 ± 5	170 ± 5
Zona 3	°C	260 ± 5	200 ± 5	175 ± 5
Zona 4	°C	260 ± 5	210 ± 5	175 ± 5
Adaptador	°C	260 ± 5	225 ± 5	180 ± 5
Troquel	°C	260 ± 5	225 ± 5	180 ± 5
Tipo de Tornillo		Convencional	Convencional	Convencional
Velocidad del Tornillo	RPM	70 ± 2	70 ± 2	70 ± 2
Flujo de Cuchilla de Aire	Nm ³ /h	6 ± 2	6 ± 2	6 ± 2
Troquel para Rodillo Refrigerador	Mm	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
Troquel para Cuchilla de Aire	Mm	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1
Velocidad Refrig.	m/min.	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
Temperatura Refrig.	°C	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2
Velocidad Tensión	m/min.	6 ± 2	6 ± 2	6 ± 2
Par Torsión Bobinadora	N	8 ± 1	8 ± 1	8 ± 1
Temperatura Lab.	°C	23 ± 2	23 ± 2	23 ± 2
Humedad Lab.	%	< 70	< 70	< 70
Anchura	Mm	108 ± 18	108 ± 18	108 ± 18
Espesor	µm	76 ± 5	76 ± 5	76 ± 5

Contador de Gel: contador de gel de la línea OCS FS-3 que consiste en una unidad de iluminación, un detector de CCD y un procesador de imágenes con una versión de software del contador de gel 3.65e 1991-1999, disponible en OCS Optical Control Systems GmbH, o equivalente. El contador de gel OCS FS-5 es equivalente.

5 GI200 Instantáneo

Nota: GI significa "índice de gelificación". GI200 incluye todos los geles con un diámetro ≥ 200 µm.

El GI200 instantáneo es la suma del área de todas las clases de tamaño en un ciclo de análisis:

$$X_j = \sum_{k=1}^4 A_{T,j,k}$$

donde:

10 X_j = GI200 instantáneo (mm²/24,6 cm³) para el análisis del ciclo j

4 = número total de cláusulas de tamaño

GI200

GI200 se define como el resultado promedio de los últimos veinte valores de GI200 instantáneo:

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{20} X_j}{20}$$

donde:

$$\langle X \rangle = GI200 \text{ (mm}^2/24,6 \text{ cm}^3\text{)}$$

5 Un ciclo de análisis inspecciona 24,6 cm³ de película. El área correspondiente es 0,324 m² para un espesor de película de 76 μm y 0,647 m² para un espesor de película de 38 μm.

Medición del Contenido de Gel: Cuando el interpolímero de etileno, ya sea en solitario o contenido en una composición está al menos parcialmente reticulado, el grado de reticulación puede medirse disolviendo la composición en un disolvente para una duración especificada, y calculando el porcentaje de gel o componente no extraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta con el aumento de los niveles de reticulación.

10 **Cadenas de ramificación largas por 1000 carbonos:** La presencia de cadenas de ramificación largas puede determinarse en homopolímeros de etileno usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN) y se cuantifica usando el método descrito por Randall (Rev. *Macromol. Chem. Phys.*, C29, V. 2&3, 285-297). Hay otras técnicas útiles para determinar la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo interpolímeros etileno/1-octeno. Dos de tales métodos ejemplares son cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificación de cadena larga y las teorías subyacentes se han documentado todas bien en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, G. H. y Stockmayer, W. M., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949), y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) 103-112.

20 **Polímeros etilénicos de esta invención:** Los polímeros etilénicos de esta invención son polímeros de peso molecular relativamente alto, y densidad relativamente baja que tienen una combinación única de (A) una cantidad total de insaturación relativamente baja, y (B) una proporción relativamente alta de grupos vinilo a grupos insaturados totales en la cadena del polímero, en comparación con los polímeros etilénicos catalizados con metaloceno conocidos. Se cree que esta combinación da como resultado geles inferiores para aplicaciones de uso final (tal como películas) donde los geles inferiores son importantes, una mejora estabilidad a largo plazo del polímero y, para aplicaciones de uso final que requieren reticulación, un mejor control de esa reticulación, en cada caso mientras se mantiene un buen equilibrio de otras propiedades de rendimiento.

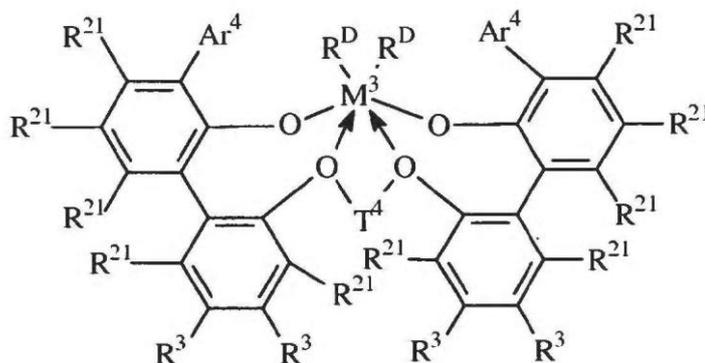
30 Los nuevos polímeros de esta invención son interpolímeros de etileno con al menos un 0,1 por ciento en moles de uno o más comonómeros, preferiblemente al menos un comonómero de α-olefina. El comonómero o comonómeros de α-olefina pueden tener, por ejemplo, de 3 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el comonómero de α-olefina puede tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α-olefina ejemplares incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4,4-dimetil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

35 Preparación de un Polímero Etilénico de esta Invención

Para producir los polímeros etilénicos de esta invención, puede usarse un proceso de polimerización en fase de disolución. Típicamente, tal proceso ocurre en un reactor bien agitado tal como un reactor de bucle o un reactor esférico a una temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 160 a aproximadamente 180°C, y a presiones de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 psi (0,21 a 6,89 MPa), preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 750 psi (0,21 a 5,17 MPa). El tiempo de residencia en tal proceso es típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos. Se alimenta continuamente etileno, disolvente, catalizador, y uno o más comonómeros al reactor. Los disolventes ejemplares incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles en el mercado con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de polímero basado en etileno y disolvente se retira después del reactor y el polímero se aísla. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, cambiadores de calor y tambor separador de líquido-vapor, y se recicla de vuelta al sistema de polimerización.

50 Los catalizadores adecuados para su uso en la preparación de los nuevos polímeros de esta invención incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptada para la preparación de tales polímeros en el tipo de proceso de polimerización particular, tal como polimerización en disolución, polimerización en suspensión o procesos de polimerización en fase gas.

En una realización, un polímero etilénico de esta invención se prepara en un proceso de polimerización en disolución usando un catalizador de polimerización que es un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente correspondiente a la fórmula:



5 donde M^3 es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

Ar^4 independientemente en cada aparición es un grupo arilo C_{9-20} sustituido, en el que los sustituyentes, independientemente en cada aparición, se seleccionan entre el grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y derivados sustituidos con halo, trihidrocarbilsililo y halohidrocarbilo de los mismos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de co-planaridad con el grupo arilo al que está fijado;

10 T^4 independientemente en cada aparición es un grupo alquileno, cicloalquileno o cicloalquenileno C_{1-20} , o un derivado sustituido de forma inerte del mismo;

R^{21} independientemente en cada aparición es hidrógeno, o un grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilo)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

15 R^3 independientemente en cada aparición es hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^3 en el mismo anillo de arileno juntos o un grupo R^3 y un grupo R^{21} en el mismo anillo de arileno o en uno diferente forman juntos un grupo ligando divalente fijado al grupo arileno en dos posiciones o unen entre sí dos anillos de arileno diferentes; y

20 R^D , independientemente en cada aparición, es halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno, o poli(hidrocarbilo)silileno.

Tales complejos metálicos de ariloxiéter polivalentes y sus síntesis se describen en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497, usando los procedimientos de síntesis descritos en el documento US-A-2004/0010103. Entre los complejos metálicos de ariloxiéter polivalentes preferidos están aquellos descritos como ejemplo 1 en el documento WO 2007/136496 y como ejemplo A10 en el documento WO 2007/136497. Los cocatalizadores y condiciones de polimerización adecuados para usar los complejos metálicos de ariloxiéter polivalentes preferidos se describen también en los documentos WO 2007/136496 o WO 2007/136497.

El catalizador de polimerización de complejo metálico puede activarse para formar una composición catalítica activa por combinación con uno o más cocatalizadores, preferiblemente un catión formador de cocatalizador, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Los cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, que no son de coordinación. Los denominados aluminóxanos de metilo modificados (MMAO) o trietil aluminio (TEA) también son adecuados para su uso como cocatalizador. Una técnica para preparar tal aluminóxano modificado se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.041.584 (Crapo et al.). Los aluminóxanos pueden prepararse también como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 5.542.199 (Lai et al.); 4.544.762 (Kaminsky et al.); 5.015.749 (Schmidt et al.); y 5.041.585 (Deavenport et al.).

Combinaciones o Compuestos Poliméricos de esta invención: Diversos polímeros naturales o sintéticos, y/u otros componentes, pueden combinarse o agregarse con los nuevos polímeros de esta invención para formar las composiciones poliméricas de esta invención. Los polímeros adecuados para combinarlos con el polímero etilénico de la realización incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros sintéticos adecuados incluyen tanto polímeros basados en etileno, tales como polietileno de baja densidad por radicales libres a alta presión (LDPE), como polímeros basados en etileno preparados con catalizadores de Ziegler-Natta, incluyendo polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad lineal heterogéneo (LLDPE), polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), y polietileno de densidad muy baja (VLDPE), así como polímeros etilénicos de múltiples reactores (combinaciones "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de

metaloceno, tales como los productos descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)). Los ejemplos comerciales de polímeros lineales basados en etileno incluyen Copolímero de Polietileno Lineal de Densidad Ultra Baja ATTANE™, Resinas de Polietileno DOWLEX™, y Polietileno de Densidad Muy Baja FLEXOMER™, todos disponibles en The Dow Chemical Company. Otros polímeros sintéticos adecuados incluyen polipropileno, (tanto polipropileno modificado para impacto, como polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), interpolímeros de etileno/dieno, etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado para impacto, ABS, copolímeros de bloques de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de los mismos (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros basados en olefina homogéneos tales como plastómeros o elastómeros basados en etileno o basados en propileno pueden ser también componentes útiles en combinaciones o compuestos preparados con los polímeros etilénicos de esta invención. Los ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros basados en etileno homogéneos catalizados con metaloceno, incluyen plastómeros de poliolefina AFFINITY™ y elastómeros de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles en The Dow Chemical Company, y los ejemplos comerciales de plastómeros y elastómeros homogéneos basados en propileno incluyen polímeros de alto rendimiento VERSIFY™, disponibles en The Dow Chemical Company, y polímeros VISTAMAX™ disponibles en ExxonMobil Chemical Company.

Las composiciones poliméricas de esta invención incluyen composiciones que comprenden, o se obtienen a partir de, el polímero etilénico de esta invención en combinación (tal como combinaciones o compuestos, incluyendo productos de reacción) con uno o más componentes distintos, pudiendo incluir los otros componentes, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a ignición, cargas, ceras, agentes de pegajosidad, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, diluyentes, reticulantes, agentes de soplado y/o plastificantes. Tales composiciones poliméricas pueden incluir poliolefinas termoplásticas (TPO), elastómeros termoplásticos (TPE), vulcanizados termoplásticos (TPV) y/o combinaciones de polímero estirénico/etilénico. Los TPE y TPV pueden prepararse por combinación o agregación de uno o más polímeros etilénicos de esta invención (incluyendo derivados funcionalizado de los mismos) con un elastómero opcional (incluyendo copolímeros de bloques convencionales, especialmente un copolímero de bloques SBS o SEBS, o EPDM, o un caucho natural) y opcionalmente un agente de reticulación o vulcanización. Una composición polimérica de TPO de esta invención se prepararía combinando o agregando uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con una o más poliolefinas (tales como polipropileno). Una composición polimérica de TPE de esta invención se prepararía por combinación o agregación de uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con uno o más elastómeros (tales como un copolímero estirénico de bloques o un copolímero de bloques de olefina, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 7.355.089 (Chang et al.)). Una composición polimérica de TPV de esta invención se prepararía por combinación o agregación de uno o más de los polímeros etilénicos de esta invención con uno o más polímeros diferentes y un agente de vulcanización. Las composiciones poliméricas anteriores pueden usarse para formar un objeto moldeado, y opcionalmente reticulación del artículo moldeado resultante. Un procedimiento similar usando diferentes componentes se ha descrito previamente en la Patente de Estados Unidos N° 6.797.779 (Ajvani, et al.).

Adyuvantes de procesado: En ciertos aspectos de la invención, los adyuvantes de procesado, tales como plastificantes, pueden incluirse también en la composición polimérica. Estos adyuvantes incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, los ftalatos (tales como dioctil ftalato y diisobutil ftalato), aceites naturales (tales como lanolina, y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos a partir de refinados de petróleo), y resinas líquidas a partir de colofonia o materias primas de petróleo. Las clases ejemplares de aceites útiles como adyuvantes de procesado incluyen aceite mineral blanco, tal como aceite KAYDOL® (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX® 371 (Shell Lubricants; Houston, Tex.). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO® (Lyondell Lubricants; Houston, Tex.).

Estabilizadores y otros aditivos: En ciertos aspectos de la invención, los polímeros etilénicos se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX® 1010 y IRGAFOS® 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de los procesos de extrusión u otros procesos de fusión. Por ejemplo, la composición polimérica combinada puede comprender de 200 a 600 ppmp de uno o más antioxidantes fenólicos, y/o de 800 a 1200 ppmp de un antioxidante basado en fosfito, y/o de 300 a 1250 ppmp de estearato de calcio. En otros aspectos de la invención, otros aditivos poliméricos se combinan o agregan en las composiciones poliméricas, tales como absorbedores de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes anti-deslizantes, ignífugos, plastificantes, adyuvantes de procesado, lubricantes, estabilizadores, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad, y/o agentes anti-bloqueo. La composición polimérica, por ejemplo, puede comprender menos del 10 por ciento en peso combinado de uno o más de tales aditivos, basado en el peso del polímero etilénico.

Otros aditivos: Otros diversos aditivos y adyuvantes pueden combinarse o agregarse con los polímeros etilénicos de esta invención para formar composiciones poliméricas, incluyendo cargas (tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo partículas de dimensiones nanométricas, tales como arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo), fibras orgánicas o inorgánicas (incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, cable o malla de acero, y cordaje de nylon o poliéster), agentes de pegajosidad, ceras, y diluyentes de aceite (incluyendo aceites parafínicos o nafténicos), en ocasiones junto con otros polímeros naturales y/o sintéticos.

Agentes de reticulación: Para aquellas aplicaciones de uso final en las que se desea reticular total o parcialmente el polímero etilénico de esta invención, puede usarse cualquiera de una diversidad de agentes de reticulación. Algunos agentes de reticulación adecuados se describen en Zweifel Hans et al., "Plastics Additives Handbook," Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 5ª edición, Capítulo 14, páginas 725-812 (2001); Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, 2ª edición, Interscience Publishers (1968); y Daniel Seem, "Organic Peroxides" Vol. 1, Wiley-Interscience, (1970). Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación adecuados incluyen peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción aldehído-amina, ureas sustituidas, guanidinas sustituidas; xantatos sustituidos; ditiocarbamatos sustituidos; compuestos que contienen azufre, tales como tiazoles, sulfenamidas, tiuramidisulfuros, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, azufre; imidazoles; silanos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de peróxido orgánico adecuados incluyen peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxycarbonatos, diacilperóxidos, peroxicetales, peróxidos cíclicos y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo, t-butilisopropilideno peroxibenceno, 1,1-di-t-butil peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi) hexano, t-butil-cumil peróxido, di-t-butil peróxido, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peroxi) hexina o una combinación de los mismos. En una realización, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo. Las enseñanzas adicionales respecto a agentes de reticulación de peróxido orgánico se describen en C. P. Park, "Polyolefin Foam", Capítulo 9 de *Handbook of Polymer Foams and Technology*, editado por D. Klemperer y K. C. Frisch, Hanser Publishers, pág. 198-204, Munich (1991). Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de azida adecuados incluyen azidoformiatos, tales como tetrametilen bis(azidoformiato); poliazidas aromáticas, tales como 4,4'-difenilmetano diazida; y sulfonazidas, tales como p,p'-oxibis(benceno sulfonil azida). La descripción de agentes de reticulación de azida puede encontrarse en las Patentes de Estados Unidos Nº 3.284.421 y 3.297.674. En algunas realizaciones, los agentes de reticulación son silanos. Puede usarse cualquier silano que pueda injertarse en y/o reticular eficazmente el interpolímero etileno/ α -olefina o la combinación de polímeros descrita en este documento. Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de silano adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, tal como un grupo vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o gamma-(met)acriloxi alilo, y un grupo hidrolizable tal como un grupo hidrocarbilo, hidrocarbonilo e hidrocarbiloamino. Los ejemplos no limitantes de grupos hidrolizables adecuados incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, alquilo y arilamino. En otras realizaciones, los silanos son los alcoxi silanos insaturados que pueden injertarse en el interpolímero. Algunos de estos silanos y sus métodos de preparación se describen más completamente en la Patente de Estados Unidos Nº 5.266.627. La cantidad del agente de reticulación puede variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza del polímero etilénico o la composición polimérica a reticular, el agente de reticulación particular empleado, las condiciones de procesado, la cantidad de iniciador de injerto, la aplicación final, y otros factores. Por ejemplo, cuando se usa viniltrimetoxisilano (VTMOS), la cantidad de VTMOS es generalmente al menos aproximadamente el 0,1 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 0,5 por ciento en peso, o al menos aproximadamente el 1 por ciento en peso, basado en el peso combinado del agente de reticulación y el polímero etilénico o la composición polimérica.

Aplicaciones de uso final: El polímero etilénico de esta invención puede emplearse en una diversidad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa, películas que pueden prepararse por procesos de revestimiento por fundida, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; extrusiones; fibras; materiales textiles tejidos o no tejidos; y estructuras compuestas o laminadas fabricadas con cualquiera de los artículos anteriores.

Los polímeros etilénicos de esta invención (ya sea en solitario o en combinaciones o compuestos con otros componentes) pueden usarse en la producción de fibras, tales como fibras cortas, estopa, fibras multicomponente, vaina/núcleo, retorcidas y monofilamento. Los procesos de formación de fibra adecuados incluyen técnicas de hilado y soplado en estado fundido, como se describe en las Patentes de Estados Unidos Nº 4.340.563 (Appel et al.), 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Nohr et al.), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas en gel como se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 4.413.110 (Kavesh et al.), materiales textiles tejidos y no tejidos, como se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 3.485.706 (May), o estructuras fabricadas a partir de o con tales fibras, incluyendo combinaciones con otras fibras (tales como poliéster, nylon o algodón, e hilos o fibras estirados, retorcidos u ondulados) o en estructuras de composición o laminadas con materiales fibrosos o no fibrosos (tal como materiales no tejidos o películas).

Los polímeros etilénicos de esta invención (ya sea en solitario o en combinaciones o compuestos con otros componentes) pueden usarse en una diversidad de películas, incluyendo pero sin que ello pretenda ser limitante películas contráctiles transparentes, películas contráctiles de intercalación, películas elásticas fundidas, películas para ensilado, películas para embolsado elásticas, sellantes (incluyendo películas termosellantes), películas para bolsas que se mantienen verticales, películas de revestimiento y láminas traseras de pañales.

Los polímeros etilénicos de esta invención (ya sea en solitario o en combinaciones o compuestos con otros componentes) también son útiles en otras aplicaciones directas de uso final, tales como para revestimientos de alambres y cables, en extrusión de láminas para operaciones de formación al vacío, y en la formación de artículos moldeados, incluyendo artículos fabricados por cualquiera de las tecnologías de moldeo de termoplásticos

conocidas, incluyendo procesos de moldeo por inyección, moldeo por soplado, o rotomoldeo. Las composiciones poliméricas de esta invención pueden formarse también en artículos fabricados usando otras técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales.

5 Otras aplicaciones adecuadas para los polímeros etilénicos de esta invención (ya sea en solitario o en combinaciones o compuestos con otros componentes) incluyen películas y fibras; artículos suaves al tacto, tales como mangos de cepillos de dientes y mangos de aparatos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de termofusión y adhesivos sensibles a presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos y plantillas); partes y perfiles de interior o exterior de automóvil; artículos de espuma (de celdas tanto abiertas como cerradas); modificadores de impacto para otros polímeros termoplástico tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros
10 polímeros de olefina; materiales textiles revestidos (tales como cuero artificial); mangueras; tubos; tiras aislantes para ventanas y puertas; revestimiento interior de taponos; solados (tal como suelos duros o blandos y césped artificial); y modificadores del índice de viscosidad, así como modificadores del punto de fluidez, para lubricantes.

Puede realizarse un tratamiento adicional de los polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención para hacerlos más adecuados para otros usos finales. Por ejemplo, también pueden formarse dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención, tal como
15 por un proceso de fabricación por dispersión. También pueden formarse espumas espumadas que comprenden el polímero etilénico de la realización, como se describe en la Publicación PCT N° 2005/021622. Los polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención también pueden reticularse por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, rayo de electrones, silano, azida, u otra técnica de reticulación. Los polímeros etilénicos o composiciones poliméricas de esta invención también pueden modificarse químicamente, tal como por injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación, u otra modificación química.
20

Todas las solicitudes, publicaciones, patentes, procedimientos de ensayo y otros documentos citados, incluyendo documentos de prioridad, se incorporan en su totalidad por referencia hasta el punto de que tal descripción no sea
25 inconsistente con las composiciones y métodos descritos y para todas las jurisdicciones en las que se permita tal incorporación.

Ejemplos

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico de alta pureza y con un estrecho intervalo de ebullición de la marca Isopar E y disponible en el mercado en Exxon Mobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en bombonas presurizadas con una calidad de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero al reactor (etileno) se presuriza mediante un compresor mecánico por encima de una presión de reacción de 525 psig (0,17 MPa). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza mediante una bomba de desplazamiento positivo mecánico por encima de la presión de reacción a 525 psig (0,17 MPa). Los
30 componentes individuales del catalizador se diluyen manualmente de forma discontinua a las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (Isopar E) y a presión, por encima de una presión de reacción a 525 psig (0,17 MPa). Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con caudalímetros másicos y se controlan independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.
35

El reactor de polimerización en disolución continua consiste en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, en circulación, y controlado independientemente. El reactor tiene un control independiente de todas las alimentaciones de nuevo disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, y componente del catalizador. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno al reactor tiene una temperatura controlada entre 5°C y 50°C y típicamente 25°C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un cambiador de calor. La alimentación de nuevo comonómero al reactor de polimerización se introduce junto con la alimentación de disolvente. La nueva alimentación total a cada reactor de polimerización se inyecta en el reactor en dos localizaciones con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada localización de inyección. La nueva alimentación se controla típicamente de manera que cada inyector recibe la mitad del flujo másico de la nueva alimentación total. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de boquillas de inyección diseñadas específicamente y cada uno se inyecta por separado en la misma localización relativa en el reactor sin tiempo de contacto antes del reactor. La alimentación del componente de catalizador principal se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor a un nivel especificado. Los dos componentes del cocatalizador se alimentan en base a proporciones molares especificadas calculadas para el componente de catalizador principal. Inmediatamente después de cada nueva localización de inyección (ya sea alimento o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos del reactor de polimerización en circulación con elementos de mezcla estática Kenics. Los contenidos de cada reactor se hacen circular continuamente a través de cambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante como responsable de mantener un medio de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor se proporciona mediante una bomba de husillo.
40
45
50
55

5 El efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador, y polímero fundido) sale del primer bucle del reactor y pasa a través de una válvula de control (responsable de mantener la presión del primer reactor a un nivel especificado). A medida que la corriente sale del reactor se pone en contacto con agua para detener la reacción. Además, en este punto pueden añadirse diversos aditivos, tales como anti-oxidantes. La corriente pasa después a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática Kenics para dispersar uniformemente el catalizador y los aditivos.

10 Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador, y polímero fundido) pasa a través de un cambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para separar del polímero los componentes de reacción de menor punto de ebullición. La corriente entra después en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno, y monómero y comonómero no reaccionados. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo en el reactor. El fundido polimérico separado y desvolatilizado se bombea a través de un troquel diseñado especialmente para peletización submarina, se corta en gránulos sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero los gránulos de polímero sólido se vierten manualmente en una caja para su almacenamiento. Cada caja típicamente contiene ~1200 libras (544 kg) de gránulos de polímero.

20 Las partes que no son polímero retiradas en la etapa de desvolatilización pasan a través de diversas piezas del equipo que separan la mayor parte del etileno que se retira del sistema a una unidad de destrucción de purga (se recicla en unidades de fabricación). La mayor parte del disolvente se recicla de vuelta al reactor después de hacerlo pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente aún puede tener co-monómero no reaccionado en su interior, que se refuerza con co-monómero nuevo antes de volver a entrar al reactor. Este refuerzo del co-monómero es una parte esencial del método de control de densidad del producto. Este disolvente reciclado aún puede tener algo de hidrógeno que después se refuerza con hidrógeno nuevo para conseguir el peso molecular diana del polímero. Una cantidad muy pequeña de disolvente sale del sistema como un co-producto debido al vehículo del disolvente en las corrientes de catalizador y una pequeña cantidad de disolvente que es parte de los co-monómeros de calidad comercial.

25 A menos que se indique otra cosa, quede implícito por el contexto o sea convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

La Tabla 1 describe las condiciones de polimerización usadas para producir cada uno de los copolímeros.

30 A menos que se indique otra cosa, quede implícito por el contexto o sea convencional en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

35 **Muestras A a D Comparativas y Ejemplos 1 a 4:** Se preparan ocho polímeros etilénicos para comparar las propiedades de cuatro polímeros de etileno-octeno (Muestras A a D Comparativas) preparados usando un catalizador de metalloceno conocido para las propiedades de cinco polímeros de etileno-octeno (Ejemplos 1 a 4) de esta invención.

La Tabla 1 describe las condiciones de polimerización usadas para producir cada uno de los copolímeros, ajustándose estas condiciones para producir pares de polímeros (por ejemplo, la Muestra A Comparativa y el Ejemplo 1 son un par) con índices de fusión (12) y densidades comparables.

Tabla 1

Ensayo	Producto	Ejemplo	Catalizador	MI (12)	Densidad	Temp. del Reactor (C)	Proporción Dte/C2	Conv. C2 (%)	C2 Salida Corregido (g/l)	Conc. Poli. Reactor (%p)	% Mol H2	Proporción Octeno / Olefina
2007C28R04	8200	Comp A	1301/RIB S2/MMA O	4,7	0,8686	120,1	4,6	86,7	15,75	24,5	0,17	47,7
2007C28R06		1	6114/RIB S2/MMA O	4,3	0,8715	190	4,79	84,8	16,06	26,4	0,32	62,3
2007C28R01	8150	Comp B	1301/RIB S2/MMA O	0,5	0,868	103	6,23	83,4	16	19,6	--	--
2007C28R12		2	6114/RIB S2/MMA O	0,5	0,8684	169,6	6,23	80,9	14,55	21,4	0,2	66,5
2007C28R02	8100	Comp C	1301/RIB S2/MMA O	1	0,87	110	5,22	84,6	17	22,5	--	--
2007C28R10		3	6114/RIB S2/MMA O	0,9	0,8709	185	5,22	82,5	17,2	23,3	0,21	64,6
2007C28R03	8452	Comp D	1301/RIB S2/MMA O	3	0,875	115	5,22	87,3	14	22,4	--	--
2007C28R11		4	6114/RIB S2/MMA O	2,8	0,8764	180	5,22	86,3	13,74	23,6	0,32	57,8

Nombre CAS para RIBS-2: Aminas, bis(sebo alquil halogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-)

Nombre CAS para DOC-6114: Zirconio, [2,2"-[1,3-propanodilbis(oxi-κO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetileti)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-κO]]dimetil]-, (OC-6-33)-

MMAO = metil aluminoxano modificado

Números CAS para CGC 1301: 199876-48-7 y 200074-30-2

Tabla 2: Resumen de propiedades de Comp A-D y Ejemplos 1-4

Ejemplo	Catalizador	Proporción Flujo Fusión 110/12	Pm	Mn	Pm/Mn	Insaturación total por 1000 C	Grupos Vinilo / Grupos Olefina	% mol Octeno por RMN ¹³ C	Vinilos / 1000 carbonos	Suma de insaturación por 100000 C
Comp A	1301/RIBS2/MMAO	7,7	91100	37346	2,44	0,148	0,18	12,62	0,03	148
1	6114/RIBS2/MMAO	7,45	92530	38376	2,41	0,122	0,52	11,65	0,06	122
Comp B	1301/RIBS2/MMAO	7,9	151250	62793	2,41	0,0825	0,17	12,64	0,01	82,5
2	6114/RIBS2/MMAO	7,98	147010	66333	2,22	0,0845	0,49	14,18	0,04	84,5
Comp C	1301/RIBS2/MMAO	7,6	124860	52795	2,36	0,085	0,16	12,13	0,01	85
3	6114/RIBS2/MMAO	8,33	126490	55977	2,26	0,118	0,52	11,85	0,06	118
Comp D	1301/RIBS2/MMAO	7,6	93540	35174	2,66	0,114	0,18	11,09	0,02	114
4	6114/RIBS2/MMAO	7,4	94390	40946	2,31	0,0835	0,58	10,48	0,05	83,5

ES 2 421 301 T3

Tabla 3: Detalle de los datos de RMN ¹H en las instauraciones para los ejemplos de las Tablas 1 y 2

Nombre de la Estructura	Vinileno (<i>trans</i>)	Vinileno (<i>cis</i>)	Vinileno interno	Trisustitución (interna)	Vinilo	Vinilideno Simétrico	Vinilideno Asimétrico	
Código de la Estructura	Vy1- <i>trans</i> Vy2- <i>trans</i>	Vy1 - <i>cis</i> Vy2- <i>cis</i>	Vy3	T3, T4 (principalmente T4)	V1	Vd3	Vd1	
Posición del pico	5,49	5,44	5,43 5,26	5,28-5,18	5,04 5,90	4,80	4,86 4,81	Número de Ejemplo
	Por 1000000 C	Por 1000000 C	Por 1000000 C	Por 1000000 C	Por 1000000 C	Por 1000000 C	Por 1000000 C	
2007C28R04	40,5	12,5	13,5	21,5	26	27,5	6,5	Comp A
2007C28R06	10	9	0	13,5	63	14,5	12	1
2007C28R01	30	5,5	6	9,5	14	14	3,5	Comp B
2007C28R12	7,5	6	0	11	41,5	8	10,5	2
2007C28R02	31,5	6,5	6,5	8	14	15,5	3	Comp C
2007C28R10	10	7,5	0	12,5	61	13,5	13,5	3
2007C28R03	32,5	10	8	15	20	23,5	5	Comp D
2007C28R11	7	5,5	0	8,5	48,5	7	7	4

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero etilénico que comprende una densidad polimérica global no mayor que 0,905 g/cm³; una insaturación total no mayor que 125 por 100.000 carbonos; y una gelificación GI200 no mayor que 15; hasta 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos; un contenido de vinilo-3 menor que 5 por 100.000 carbonos; y un número total de grupos vinilo/1000 carbonos menor que la cantidad (8000/Mn), donde el contenido de vinilo-3 y las mediciones del grupo vinilo se miden por cromatografía de permeación en gel (145°C) y RMN ¹H (125°C).
2. El polímero etilénico de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una proporción de grupos vinilo a grupos olefina totales de acuerdo con la fórmula:
- $$\text{GV/GOT} > (\text{porcentaje molar de comonomero} / 0,1)^a \times 10^a \times 0,8$$
- 10 donde a = -0,24, GV = grupos vinilo, y GOT = grupos olefina totales.
3. Un polímero etilénico que comprende una insaturación total de aproximadamente 10 a aproximadamente 125 por 100.000 carbonos de insaturación total; y hasta 3 ramificaciones de cadena larga/1000 carbonos; y una gelificación GI200 no mayor que 15.
- 15 4. El polímero etilénico de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una cantidad de vinilos y una cantidad de insaturación total, en el que la proporción de cantidad de vinilos: cantidad de insaturación total es al menos 0,2:1, y en el que el polímero etilénico tiene menos de 5 por 100.000 carbonos de contenido de vinilo-3.
5. El polímero etilénico de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una cantidad de vinilos y una cantidad de insaturación total, en el que la proporción de cantidad de vinilos: cantidad de insaturación total es al menos 0,3:1.
- 20 6. El polímero etilénico de la reivindicación 5 en el que la proporción de cantidad de vinilos: cantidad de insaturación total es de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 0,8:1.
7. El polímero etilénico de la reivindicación 1, en el que el polímero tiene menos de 5 por 100.000 carbonos de contenido de vinilo-3.
8. Una composición que comprende, o que se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1, en la que al menos se ha reticulado una parte del polímero etilénico.
- 25 9. Una composición que comprende, o que se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1, en la que al menos se ha funcionalizado una parte del polímero etilénico.
10. Una composición que comprende, o que se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1 y al menos otro polímero natural o sintético.
- 30 11. La composición de la reivindicación 10 en la que al menos uno del otro polímero natural o sintético se selecciona entre el grupo que consiste en al menos un agente termoplástico, al menos un polímero elastomérico de olefina y al menos un copolímero estirénico de bloques.
12. Una composición que comprende, o que está fabricada partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1 y al menos otro componente seleccionado del grupo que consiste en un agente de pegajosidad, una cera, y un aceite.
- 35 13. Una composición que comprende una dispersión o emulsión de partículas en un fluido, en la que las partículas comprenden, o se obtienen a partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1.
- 40 14. Un polímero etilénico que comprende una densidad polimérica global no mayor que 0,9 g/cm³; una insaturación total no mayor que 125 por 100.000 carbonos; una gelificación GI200 no mayor que 15; un contenido de vinilo-3 menor que 5 por 100.000 carbonos; y una cantidad de vinilos y una cantidad de insaturación total, en el que la proporción de cantidad de vinilos: cantidad de insaturación total es entre 0,4:1 y 0,8:1.
15. Un artículo fabricado en que al menos una capa o parte del artículo fabricado comprende, o se obtiene a partir de, al menos un polímero etilénico de la reivindicación 1 y en el que el artículo fabricado comprende una película, una lámina, una fibra, un material no tejido, un material laminado, o un material compuesto.