

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 815**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2012 E 12728899 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2582750**

54 Título: **Composición de polietileno de índice de fusión fraccional y películas preparadas a partir de la misma**

30 Prioridad:

**30.06.2011 US 201161503051 P**

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

**14.08.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;  
EFFLER, LAWRENCE, J.;  
DEN DOELDER, CONRELIS, F.J. y  
WANG, JIAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 485 815 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**

Composición de polietileno de índice de fusión fraccional y películas preparadas a partir de la misma

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno de mezcla en reactores de índice de fusión fraccional y a películas preparadas a partir de la misma.

**Antecedentes de la invención**

10 Los copolímeros basados en etileno con resistencia en fusión mejorada son útiles en diversas aplicaciones, tales como las que requieren resistencia de la película durante la termoformación, o para aumentar los caudales de producción en el procesamiento. Las resinas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) de índice de fusión fraccional (que tienen un índice de fusión,  $I_2$ , menor que 1 dg/min) tienen típicamente una resistencia a la fusión más alta que las resinas de polietileno de  $I_2 \geq 1$  dg/min. Una resistencia en fusión más alta puede traducirse en mayor estabilidad de burbuja durante el procesamiento de película soplada, permitiendo velocidades de línea más altas. Sin embargo, el peso molecular más alto de las resinas de índice de fusión fraccional puede limitar el caudal de producción durante la extrusión, debido a presiones en cabeza más altas. Además, las resinas de índice de fusión fraccional son más propensas a la fractura en fusión, dando como resultado una película con una pobre calidad superficial y velocidades reducidas como medio para minimizar/eliminar la fractura en fusión.

15 La presente invención proporciona una resina de polietileno de índice de fusión fraccional, de distribución de pesos moleculares amplia, que tiene tanto resistencia en fusión como estabilidad de burbuja altas, pero teniendo las características de extrusión de las resinas un  $I_2$  igual a o mayor que 1 dg/min.

**20 Compendio de la invención**

La presente invención es una composición de polietileno de mezcla en reactores, método para producir la misma, y una película preparada a partir de la misma.

25 En una realización, la composición de polietileno de mezcla en reactores de la presente invención comprende: de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno; y un segundo componente de polietileno; en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión  $I_2$  menor que 1 dg/min y mayor que o igual a 0,25 dg/min, y exhibe un  $V_0,1/V_{100}$  mayor que o igual a 9; y

30 en donde el primer y segundo componentes de polietileno se producen en reactores de polimerización en disolución duales continuos, en donde el segundo componente de polietileno se produce en presencia del primer componente de polietileno, y en donde está presente un catalizador de Ziegler-Natta en cada uno de los primero y segundo reactores de polimerización.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento para producir una composición de polietileno de mezcla en reactores que comprende: polimerizar de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno en presencia de un primer catalizador de Ziegler-Natta en un primer reactor de polimerización para preparar un primer producto de reactor que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) menor que 0,1; hacer pasar continuamente el primer producto de reactor a un segundo reactor de polimerización, en donde el segundo reactor de polimerización contiene un segundo catalizador de Ziegler-Natta para preparar la composición de polietileno de mezcla en reactores; en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) menor que 1 dg/min y mayor que o igual a 0,25 dg/min.

40 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>.

45 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene una resistencia en fusión de al menos 4,5 cN.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene una resistencia en fusión de al menos 6,0 cN.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene una  $M_w/M_n$  igual a o mayor que 5.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que el catalizador de Ziegler-Natta en el primer reactor de polimerización es el mismo o diferente que el catalizador de Ziegler-Natta en el segundo reactor de polimerización.

- 5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,3 a 0,75 dg/min.

10 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,4 a 0,6 dg/min.

15 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la composición de polietileno se puede usar en un procedimiento de película soplada a carga del motor, presiones de criba y temperaturas de fusión dentro de 10% de las de una resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1 y que consigue al menos un aumento de 10% en el caudal de producción en comparación con la resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la película tiene un valor de dardo dentro de 10% del de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

20 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la película tiene una resistencia a la tracción dentro de 10% de la de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

25 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno, método para producir la misma, y películas preparadas a partir de la misma, excepto que la película tiene una resistencia a la perforación dentro de 10% de la de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

### Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona una composición de polietileno de mezcla en reactores, un método para preparar tal composición y películas preparadas a partir de la misma.

35 La resina de polietileno según la presente invención comprende: de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno; y un segundo componente de polietileno; en donde la resina de polietileno tiene un índice de fusión,  $I_2$ , menor que 1 dg/min y mayor que o igual a 0,25 dg/min, y exhibe un  $V_{0,1}/V_{100}$  mayor que o igual a 9; y en donde el primer y segundo componentes de polietileno se producen en reactores de polimerización en disolución duales continuos, en donde el segundo componente de polietileno se produce en presencia del primer componente de polietileno, y en donde está presente un catalizador de Ziegler-Natta en cada uno de los primero y segundo reactores de polimerización.

40 Todos los valores individuales y subintervalos de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad del primer componente de polietileno puede ser desde un límite inferior de 35, 40, 45, 50, 55, 60, o 65 por ciento en peso hasta un límite superior de 40, 45, 50, 55, 60, 65, o 70 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad del primer componente de polietileno puede estar en el intervalo de 35 a 70 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad del primer componente de polietileno puede estar en el intervalo de 45 a 70 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad del primer componente de polietileno puede estar en el intervalo de 40 a 60 por ciento en peso, o como alternativa, la cantidad del primer componente de polietileno puede estar en el intervalo de 50 a 70 por ciento en peso.

45 Todos los valores individuales y subintervalos de más que o igual a 0,25 a menos que 1 dg/min de índice de fusión ( $I_2$ ) están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fusión ( $I_2$ ) de la resina de polietileno puede ser desde un límite inferior de 0,25, 0,35, 0,45, 0,55, 0,65, 0,75, 0,85 o 0,95 dg/min hasta un límite superior de 0,35, 0,45, 0,55, 0,65, 0,75, 0,85, 0,95, o 0,98 dg/min. Por ejemplo, el índice de fusión ( $I_2$ ) de la resina de polietileno puede estar en el intervalo de 0,25 a 0,98 dg/min, o como alternativa, el índice de fusión ( $I_2$ ) de la resina de polietileno puede estar en el intervalo de 0,3 a 0,75 dg/min, o como alternativa, el índice de fusión ( $I_2$ ) de la resina de polietileno puede estar en el intervalo de 0,4 a 0,6 dg/min.

50 Todos los valores individuales y subintervalos de  $V_{0,1}/V_{100}$  mayores que o iguales a 9 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el  $V_{0,1}/V_{100}$  de la resina de polietileno puede ser desde un límite inferior de 9, 9,2, 9,4, 9,6, 9,8, 10, 10,5 o 10,7.

55

- 5 En algunas realizaciones, la composición de polietileno tiene una densidad de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>. Todos los valores y subintervalos desde 0,90 hasta 0,94 g/cm<sup>3</sup> están incluidos y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la densidad de la composición de polietileno puede ser desde un límite inferior de 0,90, 0,91, 0,92, 0,93 o 0,935 g/cm<sup>3</sup> hasta un límite superior de 0,91, 0,925, 0,93 o 0,94 g/cm<sup>3</sup>. Por ejemplo, la densidad de la composición de polietileno puede estar en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede estar en el intervalo de 0,915 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede estar en el intervalo de 0,92 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede estar en el intervalo de 0,90 a 0,93 g/cm<sup>3</sup>.
- 10 En otra realización, la invención proporciona cualquiera de las realizaciones anteriores de resina de polietileno, en donde la resina de polietileno tiene una resistencia en fusión de al menos 4,5 cN. Todos los valores individuales y subintervalos de resistencia en fusión iguales a o mayores que 4,5 cN están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la resistencia en fusión de la resina de polietileno puede ser desde un límite inferior de 4,5, 4,8, 5,1, 5,4, 5,7, 6, 6,4, o 6,6 cN.
- 15 En otra realización, la invención proporciona cualquiera de las realizaciones anteriores de resina de polietileno, en donde la resina de polietileno tiene una Mw/Mn igual a o mayor que 5. Todos los valores individuales y subintervalos de Mw/Mn iguales a o mayores que 5 están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la Mw/Mn de la resina de polietileno puede ser desde un límite inferior de 5, 5,2, 5,4, 5,6, 5,8, 6,0 o 6,2.
- 20 En otra realización, la invención proporciona cualquiera de las realizaciones anteriores de resina de polietileno, en donde el catalizador de Ziegler-Natta en el primer reactor de polimerización es el mismo o diferente que el catalizador de Ziegler-Natta en el segundo reactor de polimerización. Se discuten en más detalle más adelante catalizadores de Ziegler Natta ilustrativos útiles en la producción de la resina de polietileno inventiva.
- 25 En una realización alternativa, la resina de polietileno inventiva puede comprender de 0,05 a 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,05 a 10 por ciento en moles están incluidos en la presente memoria y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la resina de polietileno inventiva puede tener desde un límite inferior de 0,05, 0,5, 1, 2, 5, 8 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina hasta un límite superior de 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 por ciento en moles de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Por ejemplo, la cantidad de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina en la resina de polietileno inventiva puede estar en el intervalo de 0,05 a 10 por ciento en moles, o como alternativa, la cantidad de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina en la resina de polietileno inventiva puede estar en el intervalo de 1 a 5 por ciento en moles, o como alternativa, la cantidad de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina en la resina de polietileno inventiva puede estar en el intervalo de 2 a 3 por ciento en moles.
- 30 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina típicamente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferiblemente 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.
- 35 En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además un procedimiento para producir una resina de polietileno que comprende: polimerizar de 35 a 70 por ciento en peso de un etileno en presencia de un primer catalizador de Ziegler-Natta en un primer reactor de polimerización para preparar un primer producto de reactor; hacer pasar el primer producto de reactor a un segundo reactor de polimerización, en donde el segundo reactor de polimerización contiene un segundo catalizador de Ziegler-Natta para preparar un segundo producto de reactor; en donde la mezcla exhibe un V0,1/V100 mayor que o igual a 9.
- 40 Se puede emplear cualquier procedimiento de polimerización convencional para producir los interpolímeros de etileno/alfa-olefina inventivos. Tales procedimientos de polimerización convencionales incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de polimerización en disolución, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, p.ej. reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie, y/o cualesquiera combinaciones de los mismos.
- 45 El interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo se puede producir, por ejemplo, por medio de un procedimiento de polimerización en fase de disolución usando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos, y combinaciones de los mismos.
- 50 En general, el procedimiento de polimerización en fase de disolución ocurre en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura en el intervalo de 140 a 300° C; por ejemplo, de 150 a 190° C, y a presiones en el intervalo de 2,07 a 6,89 MPa (300 a 1000 psi); por ejemplo, de 2,76 a 5,17 MPa (400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el procedimiento de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20

minutos. Etileno, disolvente, composición catalítica multiconstituyente y opcionalmente uno o más comonómeros son alimentados continuamente al reactor. Composiciones catalíticas multiconstituyente ilustrativas en estas realizaciones incluyen, por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta, como se describe en la presente memoria. Disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles en el mercado bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo y disolvente es retirada después del reactor y el interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo es aislado. El disolvente es recuperado típicamente por medio de una unidad de recuperación del disolvente, es decir, intercambiadores de calor y tambor separador de vapor y líquido, y es reciclado después de vuelta al sistema de polimerización.

En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo se puede preparar usando una composición catalítica multiconstituyente, como se describe en la presente memoria, adecuada para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina, p.ej. 1-octeno, por medio de un procedimiento de polimerización en fase de disolución en un reactor de bucle de acuerdo con el siguiente procedimiento. Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico, por ejemplo ISOPAR E) son purificados con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra como una calidad de alta pureza, y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor es presurizada por medio de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, p.ej. 5,17 MPa (750 psig). La alimentación del disolvente y comonómero (1-octeno) es presurizada por medio de una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, p.ej. 5,17 MPa (750 psig). Los componentes catalíticos individuales son diluidos manualmente en lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y presurizados a una presión que está por encima de la presión de reacción, p.ej. 5,17 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de masa flujo y son controlados independientemente con sistemas de control de válvulas automatizados por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continua puede consistir en un bucle de circulación, isotérmico, no adiabático, de líquido completo. El control independiente de todas las alimentaciones de disolvente fresco, monómero, comonómero, hidrógeno y componente catalítico es posible. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno es controlada en temperatura a cualquier punto entre 5° C y 50° C, y típicamente 40° C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero fresco al reactor de polimerización es alineada para añadir comonómero al disolvente reciclado. La alimentación fresca total al reactor de polimerización es inyectada en el reactor en, por ejemplo, dos ubicaciones aproximadamente con volúmenes iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. La alimentación fresca es controlada típicamente recibiendo cada inyector, por ejemplo, la mitad del flujo de masa de alimentación fresca total. Los componentes catalíticos son inyectados en el reactor de polimerización mediante, por ejemplo, un dispositivo de entrada de inyección diseñado especialmente, y son combinados en una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de su inyección en el reactor. La alimentación del componente del procatalizador es controlada por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un objetivo especificado. El componente del cocatalizador es alimentado en base a relaciones molares especificadas y calculadas al componente del procatalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección fresca (alimentación o bien catalizador), las corrientes de alimentación son mezcladas con los contenidos del reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estáticos tales como elementos de mezcla estáticos Kenics. Los contenidos del reactor son circulados continuamente mediante intercambiadores de calor responsables de retirar gran parte del calor de reacción, y con la temperatura de la parte refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor del bucle del reactor puede ser proporcionada por una bomba de tornillo. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del bucle del reactor y entra en una zona donde es puesto en contacto con un agente depurador desactivante y ácido (típicamente estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para detener la reacción y eliminar el cloruro de hidrógeno. Además, se pueden añadir en este punto diversos aditivos tales como antioxidantes. Después la corriente va a través de otro juego de elementos de mezcla estáticos tales como elementos de mezcla estáticos Kenics para dispersar uniformemente el neutralizador del catalizador y los aditivos.

Después de la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción, de punto de ebullición más bajo. Después la corriente pasa a través de una válvula de control de la bajada de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor a un objetivo especificado. Después la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos fases, donde el polímero es retirado del disolvente, hidrógeno y monómero y comonómero sin reaccionar. El fundido del polímero separado y desvolatilizado es, por ejemplo, bombeado a través de una boquilla diseñada especialmente para peletización bajo el agua, cortado en gránulos sólidos uniformes, secado y transferido a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, los gránulos sólidos de polímero son transferidos a dispositivos de almacenamiento.

Las porciones retiradas en la etapa de desvolatilización pueden ser recicladas o destruidas. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente es reciclado de vuelta al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este

disolvente reciclado puede tener aún comonomero sin reaccionar en él, que es reforzado con comonomero fresco antes de la reentrada en el reactor. Este disolvente reciclado puede tener aún algo de hidrógeno, que es reforzado entonces con hidrógeno fresco.

5 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina inventivo se puede preparar usando un sistema catalítico multiconstituyente adecuado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina, p.ej. 1-octeno, por medio de un procedimiento de polimerización en fase de disolución en dos reactores esféricos adiabáticos, conectados entre sí en serie de acuerdo con el siguiente procedimiento. El monómero de etileno, comonomero de 1-octeno e hidrógeno son combinados con un disolvente, p.ej. un disolvente isoparafínico tal como ISOPAR E. Las impurezas tales como agua, dióxido de carbono, compuestos sulfurados son retiradas de las corrientes de alimentación, y las corrientes de alimentación son enfriadas a una temperatura en el intervalo de 5° C a 60° C, por ejemplo, aproximadamente 13° C, antes de entrar en el reactor. La mayoría, aproximadamente de 85 a 90 por ciento, de la reacción puede ocurrir en el primer reactor esférico. La mezcla se puede conseguir por medio de circulación de la disolución de polímero/procatalizador/cocatalizador/disolvente/etileno/comonomero/hidrógeno con uno o más agitadores equipados con cuchillas mezcladoras. La alimentación (etileno/comonomero/disolvente/hidrógeno) puede, por ejemplo, entrar en el reactor desde la parte inferior y el procatalizador/cocatalizador puede, por ejemplo, entrar en el reactor independientemente de la alimentación y también por la parte inferior. La temperatura del primer reactor está en el intervalo de 170° C a 190° C, por ejemplo, aproximadamente 175° C, y la presión del reactor está en el intervalo de 2,76 MPa a 6,89 MPa (400 psi a 1000 psi), por ejemplo, aproximadamente 3,45 MPa (500 psi). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta hasta una temperatura en el intervalo de 175° C a 210° C, por ejemplo, aproximadamente 202° C, ocurriendo aproximadamente de 10 a 15 por ciento de la reacción restante, y no se añaden catalizador o monómeros adicionales. La relación molar de alimentación Al/Ti del procatalizador/cocatalizador se fija a un valor en el intervalo de 0,5:1 a 6:1. El tiempo de residencia medio en el reactor está en el intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, aproximadamente 8 minutos por reactor esférico antes del post-reactor de terminación, mediante un fluido especialmente diseñado para ese fin. Después de que la disolución del polímero abandona el reactor, el disolvente con monómero de etileno y comonomero de 1-octeno no convertidos puede ser retirado de la disolución del polímero por medio de un sistema desvolatilizador de dos fases, y ser después reciclado. Las impurezas pueden ser retiradas de la corriente reciclada antes de entrar en el reactor de nuevo. El fundido del polímero puede ser, por ejemplo, bombeado a través de una boquilla especialmente diseñada para peletización bajo el agua. Los gránulos son transferidos a cribas clasificadoras para retirar partículas sobre- e infradimensionadas. Los gránulos acabados son transferidos después a dispositivos de almacenamiento.

35 En algunas realizaciones del procedimiento inventivo, se añade un antioxidante primario al producto del reactor de polimerización después de que tal producto es retirado del reactor y antes de que el producto sea calentado por calentadores post-reactor ("post-reactor"). Los ejemplos de antioxidantes primarios adecuados para el uso en realizaciones del procedimiento inventivo incluyen fenólicos impedidos (p.ej., IRGANOX 1010, disponible en BASF).

Algunas realizaciones del procedimiento inventivo incluyen además añadir un antioxidante secundario al post-reactor. Los ejemplos de antioxidantes secundarios adecuados para el uso en realizaciones del procedimiento inventivo incluyen fosfitos (e.g., IRGAFOS 168, disponible en BASF).

40 El sistema catalítico multiconstituyente incluye una composición catalítica de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador es un catalizador de Ziegler Natta que incluye un compuesto de titanio soportado en  $MgCl_2$ . El cocatalizador es un trietilaluminio (TEA). El procatalizador puede tener una relación Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, por ejemplo, 3,0:40. Los componentes del procatalizador y cocatalizador pueden ser puestos en contacto antes de entrar en el reactor o bien en el reactor. El procatalizador puede ser, por ejemplo, cualquier otro catalizador de Ziegler Natta basado en titanio. La relación molar Al:Ti de componente de cocatalizador a componente de procatalizador puede ser de 0,5:1 a 10:1, por ejemplo 3:1.

50 El sistema catalítico multiconstituyente incluye una composición catalítica de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador puede comprender, por ejemplo, el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilaluminio, y un alcóxido de titanio. El procatalizador puede comprender el producto de reacción de:

(A) un haluro de magnesio preparado poniendo en contacto:

(1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburos representado por la fórmula general  $R'R'Mg.xAlR^3$  en donde cada R" y R' son grupos alquilo;

55 (2) al menos una fuente de haluro no metálico o metálico bajo condiciones tales que la temperatura de reacción no excede de una temperatura en el intervalo de 20 a 40° C, por ejemplo, no excede de aproximadamente 40° C; o como alternativa, no excede de aproximadamente 35° C;

(B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula  $Tm(OR)_yX_{y-x}$  en donde Tm es un metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1

a aproximadamente 20, por ejemplo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono; X es un haluro, y  $y$  y  $x$  son números enteros y su suma es igual a 4, y

5 (C) una fuente de haluro adicional para proporcionar el exceso deseado de relación X:Mg; en donde la fuente de haluro adicional puede ser un compuesto de organohaluro de metal del Grupo IIIA que incluye, por ejemplo, los representados por la fórmula  $R'_yMX_z$ ; en donde M es un metal del Grupo IIIA de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo aluminio o boro; cada R' es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10, o como alternativa, de 2 a 8, átomos de carbono; X es un átomo de halógeno, por ejemplo cloro;  $y$  y  $z$  tienen independientemente cada uno un valor de 1 a un valor igual a la valencia de M. Compuestos de organohaluro particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio; cloruro de dietilaluminio; dicloruro de isobutilaluminio; cloruro de diisobutilaluminio; dicloruro de octilaluminio; y combinaciones de dos o más de los mismos.

10 Compuestos de metales de transición particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutóxido de titanio, dibromuro de dietóxido de titanio, dicloruro de dibutoxítano, tetrafenoxítano, óxido de tri-isopropoxivanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

15 Otros compuestos de titanio adecuados que se pueden emplear como componente de metal de transición en la presente memoria incluyen al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula  $Ti(OR)_x X_{4-x}$  en donde cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, o como alternativa, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X es un halógeno y  $x$  tiene un valor de cero a 4.

20 Los componentes del procatalizador anteriores se combinan en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas como las mencionadas previamente.

25 El producto de reacción procatalítico anterior se prepara en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de componentes catalíticos son tales que cuando los componentes esenciales del producto de reacción catalítico se combinan, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. Los diluyentes orgánicos inertes adecuados ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como keroseno, y naftas. Los diluyentes orgánicos inertes adecuados ilustrativos están exentos de cualesquiera compuestos olefínicos y otras impurezas. Los diluyentes orgánicos inertes adecuados ilustrativos tienen puntos de ebullición en el intervalo de  $-50^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ . La mezcla de los componentes del procatalizador para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se prepara ventajosamente bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte, a temperaturas en el intervalo de  $10^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$ ; por ejemplo, de  $20^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ , a condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de tal modo que la temperatura de reacción no exceda de  $35^\circ\text{C}$ . En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburos de componentes insolubles en hidrocarburos del producto de reacción.

30 La composición del procatalizador sirve como componente de una composición catalítica de Ziegler-Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea en una relación molar en base al titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1; por ejemplo, en una relación molar en el intervalo de 0,5:1 a 3:1.

40 En una realización, se introduce un comonomero en el primer reactor. En una realización alternativa, se introduce un comonomero tanto en el primero como en el segundo reactor.

En una realización del procedimiento inventivo, se inyecta un catalizador únicamente en el primer reactor. En una realización alternativa, se inyecta catalizador tanto en el primero como en el segundo reactor.

45 La resina de polietileno inventiva se puede mezclar con uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de proceso, estabilizadores UV; y combinaciones de los mismos. La mezcla de la resina de polietileno inventiva con uno o más aditivos puede contener cualesquiera cantidades de aditivos. La mezcla de la resina de polietileno inventiva y uno o más aditivos puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento del peso combinado de tales aditivos, en base al peso de la resina de polietileno inventiva y el uno o más aditivos.

50 En una realización alternativa, la presente invención proporciona además películas preparadas a partir de la resina de polietileno inventiva o mezcla de la misma con uno o más de otros polímeros, por ejemplo LDPE. Tales películas pueden incluir, pero no se limitan a, películas encogibles con transparencia, películas encogibles de colación, películas estiradas coladas, películas de ensilado, películas protectoras estiradas, sellantes, películas para bolsas con pie, películas para recubrimientos, películas orientadas en la dirección de la máquina, y láminas traseras de pañales. Se pueden emplear diferentes métodos para fabricar tales películas. Las técnicas de conversión adecuadas incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de película soplada, procedimiento de película colada, procedimiento de armazón en tendadero, procedimiento de doble burbuja, tal como reticulada parcialmente o no reticulada,

procedimiento de llenado y sellado de formación vertical u horizontal. Tales técnicas son generalmente bien conocidas. En una realización, la técnica de conversión incluye, pero no se limita a, el procedimiento de película soplada.

5 Las películas acordes con la presente invención pueden incluir al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapas preparada por procedimientos de revestimiento por colado, soplado, calandrado o extrusión. El copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina inventivo o mezcla del mismo con uno o más otros polímeros, por ejemplo LDPE, se puede usar en diversas películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas encogibles con transparencia, películas encogibles de colación, películas estiradas coladas, películas de ensilado, películas protectoras estiradas, sellantes, películas para bolsas que se tienen en pie, películas para recubrimientos, películas orientadas en la dirección de la máquina, y láminas traseras de pañales.

10 La resina de polietileno acorde con una cualquiera de las realizaciones precedentes proporciona una buena procesabilidad a películas, a la vez que también proporciona películas con buenas características físicas. En una realización, las resinas inventivas se pueden usar en un procedimiento de película soplada a velocidades de husillo, presiones de criba y temperaturas del fundido dentro de 10% de las de una resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1 y que consigue al menos un aumento de 15% en el caudal de producción en comparación con la resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, aunque no se pretende que limiten el alcance de la invención.

#### Preparación del Ejemplo Inventivo 1 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

20 El Ejemplo Inventivo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se prepararon cada uno en un procedimiento catalizado de polimerización en disolución de polietileno en el que el disolvente, etileno y comonomero de 1-octeno fueron alimentados como una disolución combinada en un sistema de reactor en bucle. El sistema de reactor en bucle incluía intercambiadores de calor integrados en el reactor para retirar calor de reacción, con lo que el reactor podía funcionar isotérmicamente. También se añadió hidrógeno a la disolución de alimentación en cantidad suficiente para controlar el peso molecular del polímero. El polímero resultante se produjo en un estado fundido, seguido de la retirada del disolvente y monómeros sin reaccionar, después peletización del producto final. Las etapas de separación y peletización se realizaron usando un equipo convencional. La reacción de polimerización utilizó un catalizador de Ziegler-Natta capaz de polimerizar etileno y un intervalo de comonomeros, tales como, pero no limitados a, 1-octeno.

25 Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se prepararon usando un solo reactor de bucle, con el producto final producido como se describe anteriormente.

El Ejemplo Inventivo 1 se preparó usando dos reactores de bucle que funcionaban en serie, en donde los contenidos enteros del primer reactor fluyeron al segundo reactor, donde ocurrió una polimerización adicional en condiciones de funcionamiento prescritas. Se suministró alimentación adicional de monómeros y disolvente al segundo reactor.

35 La temperatura de cada reactor, las cantidades relativas de polímero preparado en cada reactor, el peso molecular del polímero y la incorporación de comonomero al polímero para cada uno del Ejemplo Inventivo 1, Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplo Comparativo 2 se muestran en las Tablas 1-3, respectivamente. Todos los Ejemplos Inventivos y Comparativos usaron 1-octeno como comonomero, y las concentraciones de alimentación enumeradas se expresan como un porcentaje de la corriente de etileno/comonomero combinados que entra en el reactor. La alimentación de hidrógeno es una fracción despreciable del flujo de masa total en los reactores, y por tanto no se enumera en las Tablas 1-3.

Tabla 1

Condición o propiedad	Reactor 1	Reactor 2	Producto Global/Final
Temperatura de reacción (°C)	155	195	--
Conc. de alimentación de disolvente (% en peso)	82,4	87,7	--
Conc. de alimentación de etileno (% en peso)	10,7	8,0	--
Conc. de alimentación de comonomero (% en peso)	6,9	4,3	--
Conversión de etileno (% en peso)	88,9	90,2	--

Condición o propiedad	Reactor 1	Reactor 2	Producto Global/Final
Producción de polímero (% del total)	50	50	--
Incorporación de comonomero en el polímero (% en peso)	--	--	9,74
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,917	0,923	0,920
Índice de fusión (I <sub>2</sub> a 190° C)	0,085	9,15	0,52
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	--	--	11,1

Tabla 2

Condición o propiedad	Reactor 1
Temperatura de reacción (°C)	193
Conc. de alimentación de disolvente (% en peso)	68,1
Conc. de alimentación de etileno (% en peso)	21,2
Conc. de alimentación de comonomero (% en peso)	10,7
Conversión de etileno (% en peso)	93,2
Producción de polímero (% del total)	100
Incorporación de comonomero en el polímero (% en peso)	9,59
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,920
Índice de fusión (I <sub>2</sub> a 190° C)	1,06
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	8,0

Tabla 3

Condición o propiedad	Reactor 1
Temperatura de reacción (°C)	182
Conc. de alimentación de disolvente (% en peso)	71,7
Conc. de alimentación de etileno (% en peso)	19,0
Conc. de alimentación de comonomero (% en peso)	9,3
Conversión de etileno (% en peso)	93,3
Producción de polímero (% del total)	100

Condición o propiedad	Reactor 1
Incorporación de comonomero en el polímero (% en peso)	9,05
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,920
Índice de fusión (I <sub>2</sub> a 190° C)	0,49
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	8,3

La Tabla 4 proporciona el peso molecular convencional obtenido por TDGPC y las propiedades reológicas para cada uno de los Ejemplos Inventivos y Comparativos.

Tabla 4

	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
M <sub>n</sub> (conv.), g/mol	22.060	29.790	35.840
M <sub>w</sub> (conv.) g/mol	137.900	115.800	144.900
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	6,3	3,9	4,0
Viscosidad a 0,1 s <sup>-1</sup> (V0,1), Pa,s	17.630	8.105	16.096
Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> (V100), Pa,s	1.638	1.610	2.194
V0,1/V100	10,8	5,0	7,3
Resistencia en fusión, cN	6,2	3,2	6,1

5

El Ejemplo Inventivo 1 tiene una MWD más amplia que los dos Ejemplos Comparativos. El Ejemplo Inventivo 1 tiene un índice de fusión, I<sub>2</sub>, de 0,52 dg/min pero exhibe también una viscosidad a alta velocidad de cizallamiento (100 rad/s) similar a la exhibida por el Ejemplo Comparativo 1, que tiene un I<sub>2</sub> de 1,06 dg/min. Aunque el I<sub>2</sub> del Ejemplo Inventivo 1 y del Ejemplo Comparativo 2 son ambos menores que 1,0 dg/min, el Ejemplo Comparativo 2 tiene una viscosidad a alta velocidad de cizallamiento significativamente más alta que el Ejemplo Inventivo 1. Por tanto, la resina del Ejemplo Inventivo 1 es tan fácil de extruir como una resina de reactor único de I<sub>2</sub> más alto, no fraccional, Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo Inventivo 1 tiene una resistencia en fusión cercana a una resina de reactor único fraccional, de menos que 1,0 dg/min, lo que significa que la resina del Ejemplo Inventivo 1 tiene también mejor estabilidad de burbuja que una resina de reactor único de I<sub>2</sub> no fraccional. Por tanto, la resina del Ejemplo Inventivo 1 tendría un caudal de producción más alto que resinas de reactor único de I<sub>2</sub> no fraccional.

10

15

La Tabla 5 muestra los parámetros de procesamiento de línea de película soplada para cada uno de los Ejemplos Inventivos y Comparativos a caudales de producción controlados y máximos. Como se muestra en la Tabla 5, a un caudal de producción estándar, la presión de criba, carga del motor y temperatura del fundido del Ejemplo Inventivo 1 son similares a las del Ejemplo Comparativo 1 pero son significativamente más bajas que las medidas usando el Ejemplo Comparativo 2.

20

Ejecutando a caudales de producción máximos, la presión de criba, carga del motor y temperatura del fundido del Ejemplo Inventivo 1 son ligeramente más altas que las del Ejemplo Comparativo 1. No obstante, la presión de criba, carga del motor y temperatura del fundido del Ejemplo Inventivo 1 siguen siendo sustancialmente más bajas que las medidas usando el Ejemplo Comparativo 2. Además, el caudal de producción máximo del Ejemplo Inventivo 1 es significativamente más alto que el del Ejemplo Comparativo 1, y sólo ligeramente más bajo que el del Ejemplo Comparativo 2.

25

Tabla 5

	Unidades	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
<b>Parámetros de procesamiento a caudal de producción controlado</b>				
Velocidad de husillo	rpm	249	250	251
Presión de criba	MPa (psi)	25,92 (3.760)	25,10 (3.640)	39,44 (5.270)
Carga del motor	kW (hp)	3,73 (5)	3,73 (5)	5,22 (7)
Temperatura del fundido	°C (°F)	235,5 (456)	231,7 (449)	241,7 (467)
Caudal de producción	kg/h/cm (lb/h/pulg)	11,53 (10)	11,53 (10)	11,53 (10)
<b>Parámetros de procesamiento a caudal de producción máximo</b>				
Velocidad de husillo	rpm	373	335	397
Presión de criba	MPa (psi)	30,54 (4.430)	27,92 (4.050)	37,58 (5.450)
Carga del motor	kW (hp)	6,71 (9)	5,97 (8)	9,69 (13)
Temperatura del fundido	°C (°F)	245 (473)	238 (461)	272 (522)
Caudal de producción	kg/h/cm (lb/h/pulg)	17,30 (15)	14,99 (13)	18,45 (16)

5 La Tabla 6 muestra que las propiedades de película de la película producida usando el Ejemplo Inventivo 1 exhiben propiedades de dardo, perforación, módulo secante y resistencia al desgarro equivalentes a las de películas producidas usando los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

Tabla 6

	Unidades	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Dardo - Método A	g	322	310	502
Perforación	J/cm <sup>3</sup> (ft*lb/in <sup>3</sup> )	22,09 (267)	23,58 (285)	26,47 (320)
Módulo secante - CD (1%)	MPa (psi)	326,70 (47.384)	299,32 (43.413)	309,95 (44.954)
Módulo secante - CD (2%)	MPa (psi)	269,92 (39.149)	246,14 (35.699)	258,89 (37.549)
Módulo secante - MD (1%)	MPa (psi)	268,89 (38.999)	260,27 (37.749)	266,03 (38.584)
Módulo secante - MD (2%)	MPa (psi)	230,44 (33.423)	220,25 (31.945)	224,58 (32.573)
Desgarro de Elmendorf - CD		1.291	1.058	1.201

	Unidades	Ejemplo Inventivo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Desgarro de Elmendorf - MD		582	778	791
Tracción - CD	MPa (psi)	13,19 (1.913)	13,16 (1.908)	13,20 (1.914)
Tracción - MD	MPa (psi)	11,85 (1.719)	12,24 (1.775)	12,54 (1.819)

#### Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo incluyen lo siguiente:

#### Densidad

- 5 Las muestras para las medidas de densidad se prepararon según ASTM D 4703.

Las medidas de densidad se hicieron dentro de una hora del prensado de la muestra usando ASTM D792-08, Método B.

#### Índice de Fusión

- 10 El índice de fusión,  $I_2$ , se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190° C/2,16 kg, y se reporta en gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min). El  $I_{10}$  se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190° C/10 kg, y se reporta en g/10 min.

#### Cromatografía de Permeación en Gel de Triple Detector (TDGPC) - GPC Convencional

- 15 Para las técnicas de GPC usadas en la presente memoria (GPC Convencional, GPC con Dispersión de Luz), se usó un sistema de Cromatografía de Permeación en Gel de Triple Detector (3D-GPC o TDGPC). Este sistema consiste en un Cromatógrafo Waters (Milford, Mass) modelo 150C de alta temperatura (otros instrumentos de GPC de altas temperaturas adecuados incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido; Modelo 210 y Modelo 220), equipado con un detector de dispersión (LS) de luz láser de 2 ángulos de Precision Detectors (Amherst, Mass.) Modelo 2040, un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), y un viscosímetro (DP) de disoluciones de 4 capilares 150R Viscotek (Houston, Texas).

- 20 Una GPC con estos dos últimos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se denomina a veces "3D-GPC" o "TDGPC", mientras que el término "GPC" solo se refiere generalmente a GPC convencional. La toma de datos se realiza usando el programa informático Viscotek TriSEC versión 3, y un Viscotek Data Manager DM400 de 4 canales. El sistema también está equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea, de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

- 25 El eluyente de la columna de GPC fluye a través de cada detector dispuestos en serie, en el siguiente orden: detector LS, detector IR4, después detector DP. La estrategia sistemática para la determinación de compensaciones multi-detector 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 del log (PM y viscosidad intrínseca) de triple detector usando un patrón de polietileno amplio.

- 35 Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas, tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 13 micrómetros y de 30 cm de largo, o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm con relleno de tamaño de poro mixto 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). Aquí, se usaron las columnas MixA LS. Se hace funcionar el compartimento del carrusel a 140° C y se hace funcionar el compartimento de la columna 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 muestras es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4metilfenol (BHT). El disolvente se purga con nitrógeno. Se agitan las muestras de polietileno 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.

- 40 GPC Convencional

Para GPC convencional, se usa el detector IR4, y el juego de columnas de GPC se calibra ejecutando 21 patrones de polietileno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones oscila de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla de patrones tiene al menos una decena de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se adquieren en

5 Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se prepararon con 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol; y con 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para los pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80° C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se pasan primero con el fin de disminuir los componentes de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la Ecuación 1 (Eq. 1) (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

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

10 donde M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como esté marcado), y B es igual a 1,0. Es sabido por los expertos habituales en la técnica que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44, y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno amplio. El uso de este método de calibración con polietileno para obtener valores de pesos moleculares, tales como la distribución de pesos moleculares (MWD o Mw/Mn), y estadísticos relacionados, se define aquí como el método modificado de Williams y Ward. El peso molecular medio numérico, el peso molecular medio ponderal, y el peso molecular medio z se calculan a partir de las siguientes ecuaciones.

$$M_{w,cc} = \sum_i \left( \frac{C_i}{\sum_i C_i} \right) M_i = \sum_i w_i M_{cc,i} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$M_{n,cc} = \sum w_i / \sum (w_i / M_{cc,i}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$M_{z,cc} = \sum (w_i M_{cc,i}^2) / \sum (w_i M_{cc,i}) \quad (\text{Eq. 4})$$

#### Resistencia en estado fundido

20 Las medidas de resistencia en fusión se realizaron en un Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro de capilares Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente 25 a 30 gramos) fue alimentada con un reómetro de capilares Göettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) 30 mm de longitud, 2,0 mm de diámetro, y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190° C durante 10 minutos, el pistón fue puesto en funcionamiento a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura estándar de ensayo fue 190° C. La muestra se arrastró uniaxialmente a un conjunto de rodillos de aceleración localizados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registró en función de la velocidad de recogida de los rodillos. La resistencia en fusión se reportó como la fuerza de meseta (cN) antes de que la hebra se rompió. Se usaron las siguientes condiciones en las medidas de la resistencia en fusión: velocidad de émbolo = 0,265 mm/segundo; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro de capilar = 2,0 mm; longitud de capilar = 30 mm; y diámetro de cañón = 12 mm.

#### Espectroscopía mecánica dinámica (DMS)

35 Las resinas fueron moldeadas por compresión en placas circulares "de 3 mm de grosor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177° C (350° C) durante cinco minutos, bajo presión de 10,34 MPa (1500 psi) en aire. Después, se sacó la muestra de la prensa, y se puso en el contador para enfriar.

40 Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante usando un Sistema Avanzado de Expansión Reométrica de TA Instruments (ARES), equipado con platos paralelos de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. Se puso la muestra en el plato, y se dejó fundir durante cinco minutos a 190° C. Después se cerraron los platos hasta un espacio de 2 mm, se recortó la muestra (se retira la muestra extra que se extiende más allá de la circunferencia del plato "de 25 mm de diámetro"), y después se inició el ensayo. El método tenía un retardo adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de la temperatura. Los experimentos se realizaron a 190° C a lo largo de un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de tensión fue constante a 10%. La respuesta de tensión se analizó en términos de amplitud y fase, a partir de lo cual se calcularon el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G''), módulo complejo (G\*), viscosidad compleja η\*, tan (δ) o tan delta, viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), viscosidad a 100 rad/s (V100), y relación de viscosidad (V0,1/V100).

#### Determinación del caudal de producción máximo de película soplada

Se tomaron muestras de película a un caudal controlado y a un caudal máximo. El caudal controlado fue 113,4 kg/h (250 lb/h), que equivale a un caudal de producción de 11,53 kg/h/cm (10 lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla. Nótese que el diámetro de boquilla usado para los ensayos de producción máxima es una boquilla 8, con lo que para

el caudal controlado, como ejemplo, la conversión entre kg/h (lb/h) y kg/h/cm (lb/h/pulgada) de circunferencia de boquilla se muestra en la Ecuación 5. De manera similar, tal ecuación se puede usar para otros caudales, tal como el caudal máximo, sustituyendo el caudal máximo en la Ecuación a continuación para determinar las lb/h/pulgada de circunferencia de boquilla.

$$5 \quad \text{Lb/Hr/Pulgada de Circunferencia de Boquilla} = (250 \text{ Lb/Hr}) / (8 * \pi) = 10 \text{ Lb/Hr/Pulgada} \quad (\text{Eq. 5})$$

El caudal máximo para una muestra dada se determinó aumentando el caudal de producción hasta el punto donde la estabilidad de burbuja es el factor limitante. El perfil del extrusor se mantuvo para ambas muestras (caudal estándar y caudal máximo), sin embargo la temperatura del fundido fue más alta para las muestras de caudal máximo debido a la velocidad de cizallamiento aumentada. El caudal máximo se determinó maximizando tanto el enfriamiento de burbuja interno como el enfriamiento externo por medio del anillo de aire. La estabilidad de burbuja máxima se determinó llevando la burbuja hasta el punto en que se observó una cualquiera de las siguientes cosas (a) la burbuja no se quedaba asentada en el anillo de aire (b) la burbuja empezó a perder su forma (c) la burbuja empezó a "respirar" adentro y afuera o (d) la altura de la línea de escarcha se hacía inestable. En ese punto se redujo el caudal a donde la burbuja se reasentaba en el anillo de aire, a la vez que se mantenía la forma de la burbuja y una altura de la línea de escarcha estable, y entonces se tomó una muestra. El enfriamiento sobre la burbuja se ajustó ajustando el anillo de aire y manteniendo la burbuja. Esto se tomó como el caudal de producción máximo, mientras se mantenía la estabilidad de la burbuja.

Se produjeron películas monocapa. El diámetro de boquilla fue 20,32 centímetros (8 pulgadas), el espacio de boquilla es 1,78 mm (70 miles), la relación de soplado es 2,5, y se usó el enfriamiento interno de burbuja.

## 20 Propiedades de la Película

La resistencia al desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (CD) se ensayó de acuerdo con ASTM D-1922.

La resistencia al impacto de dardo se ensayó de acuerdo con ASTM D-1709.

25 La perforación se midió en un aparato Instron Modelo 4201 con el software Sintech Testworks Versión 3.10. El tamaño de espécimen fue 15,24 cm x 15,24 cm (6" x 6"), y se hicieron 4 medidas para determinar un valor medio de perforación. Se acondicionó la película durante 40 horas después de la producción de la película, y al menos 24 horas en un laboratorio controlado por ASTM. Se usó una celda de carga de 45,36 kg (100 lb) con un contenedor de especímenes redondo. El espécimen fue un espécimen circular de 10,16 centímetros (4 pulgadas). La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulido de 1,27 centímetros (1/2 pulgada) de diámetro (en una varilla de 0,63 centímetros (0,25 pulgadas)) con una longitud de recorrido máxima de 19,05 centímetros (7,5 pulgadas). No hubo recorrido de calibre; la sonda está tan cerca del espécimen como es posible, pero sin tocarlo. La velocidad de cruceta usada fue 25,4 centímetros/minuto (10 pulgadas/minuto). El grosor se midió en el centro del espécimen. Se usaron el grosor de la película, la distancia que recorrió la cruceta y la carga pico para determinar la perforación mediante el software. La sonda de perforación se limpió usando un "Kim-wipe" después de cada espécimen.

35 La resistencia a la tracción en la MD y CD se midió de acuerdo con ASTM D-882.

El módulo secante, MD (dirección de la máquina) y CD (dirección transversal) se midieron de acuerdo con ASTM D-882.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polietileno de mezcla en reactores que comprende:
- de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno; y un segundo componente de polietileno;
- 5 en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión  $I_2$  menor que 1 dg/min y mayor que o igual a 0,25 dg/min, y exhibe un  $V_0,1/V_{100}$  mayor que o igual a 9; y
- 10 en donde el primer y segundo componentes de polietileno se producen en reactores de polimerización en disolución duales continuos, en donde el segundo componente de polietileno se produce en presencia del primer componente de polietileno, y en donde está presente un catalizador de Ziegler-Natta en cada uno de los primero y segundo reactores de polimerización.
2. La composición de polietileno según la reivindicación 1, en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>.
3. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene una densidad de 0,915 a 0,930 g/cm<sup>3</sup>.
- 15 4. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene una resistencia en fusión de al menos 4,5 cN.
5. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene una resistencia en fusión de al menos 6,0 cN.
- 20 6. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene una  $M_w/M_n$  igual a o mayor que 5.
7. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador de Ziegler-Natta en el primer reactor de polimerización es el mismo o diferente que el catalizador de Ziegler-Natta en el segundo reactor de polimerización.
- 25 8. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,3 a 0,75 dg/min.
9. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,4 a 0,6 dg/min.
- 30 10. La composición de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de polietileno se puede usar en un procedimiento de película soplada a carga de motor, presiones de criba y temperaturas del fundido dentro de 10% de las de una resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1 y que consigue al menos un aumento de 10% en el caudal de producción en comparación con la resina de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.
11. Un procedimiento para producir una composición de polietileno de mezcla en reactores, que comprende:
- 35 polimerizar de 35 a 70 por ciento en peso de un primer componente de polietileno en presencia de un primer catalizador de Ziegler-Natta en un primer reactor de polimerización para preparar un primer producto de reactor que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) menor que 0,1;
- hacer pasar continuamente el primer producto de reactor a un segundo reactor de polimerización, en donde el segundo reactor de polimerización contiene un segundo catalizador de Ziegler-Natta para preparar la composición de polietileno de mezcla en reactores;
- 40 en donde la composición de polietileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) menor que 1 dg/min y mayor que o igual a 0,25 dg/min.
12. Una película que comprende la composición de polietileno de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. La película según una cualquiera de la reivindicación 12, en donde la película tiene un valor de dardo dentro de 10% del de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.
- 45 14. La película según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la película tiene una resistencia a la tracción dentro de 10% de la de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.

15. La película según una cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en donde la película tiene una resistencia a la perforación dentro de 10% de la de una composición de polietileno que tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) igual a o mayor que 1.