

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 504**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2009 E 09842525 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2414410**

54 Título: **Película hecha a partir de un interpolímero de etileno/alfa-olefina heterogéneo**

30 Prioridad:

31.03.2009 US 165065 P

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

29.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YUN, XIAOBING;
WASTIANI, RISDIANTI;
GOH, HWEE LUN;
WU, CHANG y
DEMIRORS, MEHMET**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 504 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película hecha a partir de un interpolímero de etileno/alfa-olefina heterogéneo

Antecedentes de la invención

5 Las películas con alta claridad, alta rigidez y alta resistencia al impacto por dardo son muy demandadas en la industria del embalaje. La claridad ofrece propiedades estéticas, y la alta rigidez y la alta resistencia al impacto por dardo proporcionan propiedades en pequeño calibre.

10 Las resinas de copolímeros de etileno y alfa-olefina o las estructuras de película comprendidas de estas resinas que pueden hacer películas con mejoradas propiedades de estética (ópticas) y resistencia al impacto (dardo) crean valor a los usuarios finales. Los copolímeros de etileno y alfa-olefina heterogéneos tienen fracciones altamente cristalinas (cristales gruesos) y de copolímero (cristales finos).

15 Las propiedades ópticas de una película se pueden definir en términos de brillo superficial, turbiedad y claridad. La turbiedad puede depender de la turbiedad interna (dispersión gruesa) y de la turbiedad externa (dispersión de superficie). Tanto la turbiedad externa y la turbiedad interna pueden ser una función del contenido de la fracción altamente cristalina y de los pesos moleculares de la fracción altamente cristalina de la resina usada para hacer la película. La fracción altamente cristalina puede estar hecha de cristales gruesos que dispersan la luz, y por lo tanto un aumento en el contenido de la fracción altamente cristalina aumenta la turbiedad de la película y perjudica sus propiedades ópticas. La disminución del peso molecular de la fracción altamente cristalina puede aumentar el espesor de los cristales en la fracción altamente cristalina. A mayor espesor de los cristales de la fracción altamente cristalina, peor es la óptica de la película. Por lo tanto para una óptica mejorada serían deseables un contenido

20 reducido de la fracción altamente cristalina y un peso molecular aumentado de la fracción altamente cristalina, aunque un peso molecular demasiado alto puede causar problemas de fractura en estado fundido debido a la alta elasticidad en estado fundido. También, el aumento del peso molecular de la fracción altamente cristalina, para una óptica mejorada, podría perjudicar las propiedades de resistencia al impacto por dardo de la película. Para una mayor resistencia al impacto por dardo de la película es deseable un mayor peso molecular de la fracción del copolímero. Para un índice de fluidez particular de una resina (MI, del inglés melt index o I_2), el aumento en el peso

25 molecular de la fracción altamente cristalina para una óptica mejorada, se tiene que equilibrar reduciendo el peso molecular de la fracción del copolímero de modo que se mantenga constante el MI. Esta disminución en el peso molecular del copolímero perjudicará a las propiedades de resistencia al impacto por dardo. Por lo tanto, para equilibrar las propiedades ópticas y la resistencia al impacto por dardo es deseable un óptimo peso molecular de la fracción altamente cristalina. Los cristales gruesos de la fracción altamente cristalina proporcionan la resistencia a la película mejorando sus propiedades de resistencia al desgarro. Por lo tanto al disminuir el contenido de la fracción altamente cristalina para mejorar la óptica se podría perjudicar la resistencia al desgarro de la película. Con el fin de lograr un equilibrio entre las propiedades ópticas y la resistencia al desgarro es deseable un contenido óptimo de la fracción altamente cristalina.

35 La turbiedad de superficie de la película puede depender de la distribución de los pesos moleculares del copolímero de etileno y alfa-olefina. Una muy amplia distribución de pesos moleculares aumenta generalmente la elasticidad en estado fundido de la resina lo que conduce a una fractura superficial en estado fundido mientras que una muy estrecha distribución de pesos moleculares puede causar problemas de procesamiento en la boquilla que causan la fractura superficial en estado fundido. Debido a que la presencia de la fractura superficial en estado fundido

40 perjudica las propiedades ópticas de la película, para propiedades óptimas mejoradas se requiere también una óptima distribución de pesos moleculares.

45 Las propiedades de resistencia al impacto por dardo de las películas pueden depender de la distribución de pesos moleculares y del contenido de la fracción del copolímero. Cuanto más estrecha sea la distribución de pesos moleculares y mayor sea el contenido de la fracción del copolímero, mayor será la resistencia al impacto por dardo de la película. Una muy estrecha distribución de pesos moleculares podría perjudicar las propiedades ópticas y la capacidad de procesamiento (fabricación de la película) y por lo tanto se requiere una óptima distribución de pesos moleculares para un equilibrio de la capacidad de procesamiento, la resistencia al impacto por dardo y las propiedades ópticas. También, se podría lograr un aumento en el contenido de la fracción del copolímero a costa de una reducción en el contenido de la fracción altamente cristalina, y esto podría perjudicar la resistencia al desgarro

50 de la película. Por lo tanto, con el fin de lograr un buen equilibrio de capacidad de procesamiento, resistencia al impacto por dardo, resistencia al desgarro y propiedades ópticas, se requiere una combinación particular de distribución de pesos moleculares y contenido de fracción altamente cristalina y del copolímero.

55 La rigidez de las películas depende de la densidad de la resina. Cuanto mayor sea la densidad de la resina, mayor será la fracción cristalina, y en consecuencia más alta la rigidez de la película. Sin embargo, como se indicó anteriormente, la fracción altamente cristalina perjudicará las propiedades ópticas de la película y la resistencia al impacto por dardo, por lo que, la rigidez de la película y la resistencia al impacto por dardo/propiedades ópticas de la película son propiedades mutuamente excluyentes.

El Documento de Patente de Número WO-A-2006/86133 D3 describe películas de múltiples capas con al menos una capa de LLDPE de densidad $<0,925 \text{ g/cm}^3$ y una capa de HDPE de densidad $0,945\text{-}0,965 \text{ g/cm}^3$.

5 Los Documentos de Patente de Número WO-A-2007/061587 y WO-A-99/14271 describen un copolímero bimodal de etileno y alfa olefina con una cantidad menor de fracción altamente cristalina preparado mediante catalizadores de Ziegler Natta que se usa para películas.

10 La presente invención es una película de múltiples capas hecha a partir de una familia particular de resinas con esta combinación particular de distribución de pesos moleculares, y contenido de la fracción de alta cristalinidad y del copolímero y pesos moleculares. Para una densidad equivalente y un índice de fluidez, esta combinación de características de resina produce una película con óptica, rigidez, resistencia al impacto por dardo, resistencia al desgarro y capacidad de procesamiento mejoradas.

Breve resumen de la invención

15 Se reivindica una película de múltiples capas que comprende al menos dos capas, en donde una primera capa comprende un primer interpolímero de etileno y al menos una alfa-olefina, que se caracteriza porque el primer interpolímero tiene una densidad de menos de $0,925 \text{ g/cm}^3$, y un M_v promedio y una temperatura valle entre el interpolímero y la fracción altamente cristalina, T_{hc} , tal que el M_v promedio para una fracción por encima de T_{hc} del ATREF dividido por el M_v promedio de todo el polímero del ATREF (M_{hc}/M_c) es menor de aproximadamente 1,95, preferiblemente menor de 1,7, y en donde el primer interpolímero tiene un CDBI de menos de un 60 %, y en donde al menos la otra segunda capa comprende un segundo interpolímero de etileno y, opcionalmente, al menos una alfa-olefina, en donde el segundo interpolímero tiene una densidad de $0,925$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente en donde dicho primer interpolímero está heterogéneamente ramificado, también preferiblemente en donde dicho primer interpolímero tiene un CDBI de menos de un 55 %.

La película puede ser capa de piel A/capa de núcleo/capa de piel B, preferiblemente en donde la capa de piel A y la capa de piel B comprenden los mismos interpolímeros de etileno, más preferiblemente cuando la capa de piel A y la capa de piel B comprenden cada una el primer interpolímero.

25 La película de 120 micras puede tener una turbiedad $<<>$ menor del 16 % medida según la norma ASTM D1003, especialmente en combinación con un Dardo B medido usando la norma ASTM D1709 de al menos 250 gramos, y un módulo secante al 2 por ciento ($(MD+CD)/2$) medido según la norma ASTM D882 de al menos 240 MPa, y una resistencia última a la tracción medida según la norma ASTM D882 de al menos 45 MPa en la dirección MD (del inglés machine direction –dirección de la máquina-) y CD (del inglés cross direction –dirección transversal-).

30 La película puede comprender además al menos otro polímero natural o sintético, en donde preferiblemente el polímero sintético es el polietileno de baja densidad.

Preferiblemente, el primer interpolímero comprende un índice de fluidez de 0,1 a 10 g/10 min y/o comprende una densidad global menor de $0,922 \text{ g/cm}^3$.

35 También preferiblemente, el primer interpolímero comprende ramificaciones de cadena larga menores de 1 por cada 1.000 átomos de C y/o una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , de menos de 5.

Un artículo fabricado, tal como una bolsa con base para sostenerse de pie, que comprende la película descrita anteriormente está también dentro de las realizaciones de la invención.

Preferiblemente, el segundo interpolímero comprende un índice de fluidez de 0,1 a 10 g/10 min y/o comprende una densidad global $> 0,925 \text{ g/cm}^3$.

40 También preferiblemente, el segundo interpolímero comprende resinas heterogéneas de LLDPE o HDPE que tienen altos MW (del inglés molecular weight –peso molecular-) en la fracción altamente cristalina.

También preferiblemente, el segundo interpolímero comprende ramificaciones de cadena larga menores de 1 por cada 1.000 átomos de C y/o una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n , de menos de 5.

45 Un artículo fabricado, tal como una bolsa con base para sostenerse de pie, que comprende la película descrita anteriormente está también dentro de la realización de la invención.

La película descrita anteriormente en donde el primer interpolímero se ha reticulado al menos parcialmente en al menos un 5 %, en peso, y el gel está también dentro del alcance de la invención.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 representa los datos de la Distribución de la Ramificación de Cadena Corta y de $\log M_v$ del ATREF para el Ejemplo de Resina de la Invención 1 y el Ejemplo de Resina Comparativa 1.

Descripción detallada de la invención

El equilibrio entre la rigidez, la capacidad de procesamiento, la resistencia al impacto por dardo, la resistencia a la tracción y las propiedades ópticas se logró usando una resina con una combinación única de distribución de pesos moleculares y contenido de la fracción altamente cristalina y la fracción del copolímero. Las características de la resina y los detalles adecuados de la película se recogen en la Tabla 1, la Figura 1, la Tabla 2 y en la Tabla 3. El contenido de la fracción de alta densidad se redujo de manera significativa y se incrementó el de la fracción del copolímero. Se redujo la relación entre el peso molecular promedio en viscosidad de la fracción altamente cristalina y el de todo el polímero, lo que indica un menor peso molecular de la fracción altamente cristalina. Se incrementó la relación entre el peso molecular promedio en viscosidad de la fracción del copolímero y el de todo el polímero, lo que indica un mayor peso molecular de la fracción del copolímero. Estas diferencias en las características de la resina se lograron reduciendo la temperatura del reactor a desde 160 °C a 180 °C, especialmente a 175 °C, y reduciendo la relación molar de Al/Ti de 1:1 a 5:1, especialmente 1:1 a 2,5:1.

La película hecha a partir de la resina de la invención, con una combinación única de características moleculares, había mejorado de manera significativa la resistencia al impacto por dardo y las propiedades ópticas sin sacrificio alguno en la resistencia al desgarro en la MD y en la capacidad de procesamiento.

Esta resina se puede usar para aplicaciones donde se requieren una mejora en las propiedades ópticas y en la resistencia al impacto por dardo sin sacrificar las propiedades de resistencia al desgarro y la capacidad de procesamiento de la película durante la fabricación de la película.

Una temperatura de reactor baja es útil para el estrechamiento de la distribución de pesos moleculares. Una temperatura de reactor de 175 °C produjo un producto con una estrecha distribución de pesos moleculares sin reducir de manera significativa el rendimiento de la producción (lb/h). Una reducción significativa adicional en la temperatura podría reducir aún más la distribución de pesos moleculares pero reduciría de manera significativa la producción y también haría que el producto perjudicase la capacidad de procesamiento (fabricación de película) de la resina.

Un baja relación de Al/Ti es útil para el estrechamiento de la distribución de pesos moleculares y también para la reducción de la fracción altamente cristalina y el aumento de la fracción del copolímero. Para un catalizador HEC-3 con una relación de Ti/Mg de 3,0, una relación de Al/Ti de 1,5:1 produjo un producto con una estrecha distribución de pesos moleculares, menos fracción altamente cristalina y más fracción del copolímero sin afectar de manera significativa a la estabilidad del reactor.

Preferiblemente, la temperatura del reactor es de 160 °C a 180 °C.

Preferiblemente, la relación de aluminio a átomo de metal, preferiblemente Al/Ti, es de 1:1 a 5:1.

El índice de fluidez del polímero etilénico descrito puede ser de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, medido por la norma ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190 °C).

Polímeros a base de etileno

Los polímeros a base de etileno adecuados se pueden preparar con catalizadores de Ziegler-Natta. Ejemplos de polímeros a base de etileno lineales incluyen polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene). Poliolefinas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, interpolímeros de etileno/dieno, interpolímeros de etileno/ α -olefina, homopolímeros de etileno, y mezclas de los mismos.

Interpolímeros a base de etileno lineales heterogéneos adecuados para el segundo interpolímero incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Por ejemplo, algunos interpolímeros producidos usando un catalizador de Ziegler-Natta tienen una densidad de 0,925 a 0,94 g/cm³ y tienen un índice de fluidez (I_2) de 0,01 a 1.000 g/10 minutos, medido por la norma ASTM 1238-04 (2,16 kg y 190 °C). Preferiblemente, el índice de fluidez (I_2) puede ser de 0,1 a 50 g/10 minutos y la densidad superior a 0,925 g/cm³. Los polímeros a base de etileno lineales heterogéneos pueden tener distribuciones de pesos moleculares, M_w/M_n , de 3,5 a 5.

El polímero a base de etileno lineal puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre y cuando haya al menos un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

Los polietilenos de alta densidad (HDPE) también son adecuados para el segundo interpolímero y pueden tener una densidad en el intervalo de 0,94 a 0,97 g/cm³. El HDPE es típicamente un homopolímero de etileno o un interpolímero de etileno y bajos niveles de uno o más copolímeros de α -olefina. El HDPE contiene relativamente pocas cadenas de ramificación en relación con diversos copolímeros de etileno y uno o más copolímeros de α -olefina. El HDPE puede estar compuesto de menos de un 5 % en moles de las unidades derivadas de uno o más comonomeros de α -olefina.

Los polímeros lineales a base de etileno tales como el polietileno lineal de baja densidad y el polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, ultra low density polyethylene) se caracterizan por una ausencia de ramificación de cadena larga, en contraste con los polímeros a base de etileno altamente ramificados de baja cristalinidad convencionales, tales como LDPE. Los polímeros a base de etileno lineales heterogéneos tales como el LLDPE se pueden preparar mediante polimerización en disolución, en suspensión, o en fase gas de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, mediante procedimientos tales como los descritos en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número de Número 4.076.698 (Anderson, et al.). Discusiones pertinentes de ambas clases de materiales, y sus métodos de preparación se encuentran en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.950.541 (Anderson, et al.). Otros Documentos de Patentes y publicaciones para hacer LLDPE incluyen WO 2008/0287631, US 4.198.315, US 5.487.938, EP 0.891.381, y US 5.977.251.

Un comonómero de α -olefina pueden tener, por ejemplo de 3 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Comonómeros de α -olefina de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, 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. Ejemplos comerciales de polímeros a base de etileno lineales que son interpolímeros incluyen Copolímero de Polietileno Lineal de Ultra Baja Densidad ATTANE™, Resinas de Polietileno DOWLEX™, y Polietileno de Muy Baja Densidad FLEXOMER™, todos disponibles en The Dow Chemical Company.

En un aspecto adicional, cuando se usa en referencia a un homopolímero de etileno (es decir, un homopolímero de etileno de alta densidad que no contiene ningún comonómero y por lo tanto no hay ramificaciones de cadena corta), los términos "polímero de etileno homogéneo" o "polímero de etileno lineal homogéneo" se pueden usar para describir un polímero de ese tipo.

Los polímeros a base de etileno descritos en la presente invención adecuados para el primer interpolímero son polímeros de etileno relativamente no homogéneos (o heterogéneos) que poseen ramificaciones de cadena corta y que se caracterizan por un relativamente bajo índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI, del inglés composition distribution breadth index). Esto es, el polímero de etileno tiene un CDBI menor de o igual a un 60 por ciento, preferiblemente menor de o igual a un 55 por ciento, más preferiblemente menor de o igual a un 50 por ciento, pero incluye generalmente una fracción medible de polímero de alta densidad (cristalino).

El CDBI se define como el porcentaje en peso de las moléculas del polímero con un contenido de co-monómero dentro del 50 por ciento del contenido molar total medio del co-monómero y representa una comparación entre la distribución del co-monómero en el polímero y la distribución del co-monómero esperada para una distribución de Bernouilli. El CDBI de las poliolefinas se puede calcular convenientemente a partir de los datos obtenidos de técnicas conocidas en la técnica, tales como, por ejemplo, el fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura ("TREF", del inglés temperatura rising elution fractionation) como se describe, por ejemplo, por Wild, et al., *Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, Vol. 20, 441 (1982); L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE: Product Performance", SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, 107-119 (1-2 Octubre, 1985); o en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.798.081 (Hazliitt, et al.) y 5.008.204 (Stehling). Sin embargo, la técnica del TREF no incluye las cantidades de purga en los cálculos del CDBI. Más preferiblemente, la distribución del co-monómero en el polímero se determina usando análisis de RMN de ^{13}C según las técnicas descritas, por ejemplo, en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. c. Randall en *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317.

La presencia de ramificación de cadena larga se puede determinar en los homopolímeros de etileno usando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C y se cuantifica usando el método descrito por Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, V. 2&3, 285-297). Hay otras técnicas conocidas útiles para la determinación de la presencia de ramificaciones de cadena larga en polímeros de etileno, incluyendo a los interpolímeros de etileno/1-octeno. Dos de tales métodos de ejemplo son la cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPC-LALLS, del inglés gel permeation chromatography coupled with a low angle light scattering detector) y la cromatografía de permeación en gel acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV, del inglés gel permeation chromatography coupled with a differential viscometer detector). El uso de estas técnicas para la detección de la ramificación de cadena larga y las teorías subyacentes se han documentado bien en la literatura. Véase, por ejemplo, Zimm, G. H. y Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949), y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) 103-112.

Los términos "heterogéneo" y "heterogéneamente ramificado" significan que el polímero de etileno se puede caracterizar como una mezcla de moléculas de interpolímero con diversas relaciones molares de etileno a comonómero. Los polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados están disponibles de The Dow Chemical Company como resinas de polietileno lineal de baja densidad DOWLEX™ y como resinas de polietileno de ultra-baja densidad ATTANE™. Los polímeros de etileno lineales heterogéneamente ramificados se pueden preparar a través de polimerización en disolución, en suspensión o en fase gas de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina opcionales en presencia de un catalizador Ziegler Natta, mediante procedimientos tales como los descritos en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.076.698 (Anderson, et al.). Los polímeros de

etileno heterogéneamente ramificados se caracterizan típicamente por tener distribuciones de pesos moleculares, M_w/M_n , de 3 a 5 y, como tales, son distintos de los polímeros de etileno sustancialmente lineales y de los polímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados en lo que respecta a la distribución de la ramificación de cadena corta y a la distribución de pesos moleculares de la composición.

5 Polímeros a base de etileno altamente ramificados de cadena larga

Los polímeros a base de etileno altamente ramificados de cadena larga, tales como el polietileno de baja densidad (LDPE), que se pueden mezclar con los nuevos polímeros de etileno heterogéneos de la presente invención, se pueden hacer usando un proceso de alta presión usando la química de radicales libres para polimerizar el monómero de etileno. La densidad típica del polímero LDPE es de 0,91 a 0,94 g/cm³. El polietileno de baja densidad puede tener un índice de fluidez (I_2) de 0,01 a 150 g/10 minutos. Los polímeros a base de etileno altamente ramificados de cadena larga tales como LDPE también se pueden conocer como "polímeros de etileno de alta presión", lo que significa que el polímero se homopolimeriza o copolimeriza parcialmente o totalmente en reactores de autoclave o tubulares a presiones por encima de 89,6 MPa (13.000 psig) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.599.392 (McKinney, et al.)). El proceso crea un polímero con ramificaciones significativas, incluyendo las ramificaciones de cadena larga.

Los polímeros a base de etileno altamente ramificados de cadena larga son típicamente homopolímeros de etileno; sin embargo, el polímero puede comprender unidades derivadas de uno o más copolímeros de α -olefina, siempre y cuando haya al menos un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado en el polímero.

Los comonómeros que se pueden usar en la formación del polímero a base de etileno altamente ramificado incluyen, pero no se limitan a, comonómeros de α -olefina, que tienen típicamente no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina, pueden tener 3 a 10 átomos de carbono; o como alternativa, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden tener 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -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. Como alternativa, comonómeros de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, ácidos carboxílicos de C₃-C₈ α,β -insaturados, en particular ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico y derivados de ácidos carboxílicos de C₃-C₈ α,β -insaturados, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos de C₃-C₁₅ insaturados, en particular éster de alcanoles de C₁-C₆, o anhídridos, en particular metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido metacrílico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de vinilo, por ejemplo acetato de vinilo. En otra alternativa, los comonómeros ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, acrilato de n-butilo, ácido acrílico y ácido metacrílico.

Procedimiento

Para la producción del primer interpolímero a base de etileno usado en la invención, se puede usar un proceso de polimerización en fase de disolución. Típicamente un proceso de este tipo tiene lugar en un reactor bien agitado, tal como un reactor de bucle o reactor de esfera a una temperatura de 150 a 300 °C, preferiblemente de 160 a 180 °C, y a presiones de 0,2 a 6,3 MPa (30 a 1.000 psi), preferiblemente de 0,2 a 5,2 MPa (30 a 750 psi). El tiempo de residencia en un proceso de este tipo es de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente de 10 a 20 minutos. Etileno, disolvente, catalizador, y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan continuamente al reactor. Ejemplos de catalizadores en estas realizaciones incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de Ziegler-Natta. Ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Tejas). Luego se retira la mezcla resultante de polímero a base de etileno y disolvente del reactor, y se aísla el polímero. El disolvente se recupera típicamente a través de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y separador de tambor líquido-vapor, y se recicla de nuevo en el sistema de polimerización.

Para la producción del polímero a base de etileno altamente ramificado de cadena larga se usa típicamente un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de procesos de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado con una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o de ambos. En el segundo tipo, se usa un tubo encamisado como un reactor, que tiene una o más zonas de reacción. Longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden ser de 100 a 3.000 metros, preferiblemente de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción para cualquier tipo de reactor se define por la inyección lateral de cualquiera de iniciador de reacción, etileno, telómero, comonómero(s), así como cualquier combinación de los mismos. Un proceso de alta presión se puede llevar a cabo en reactores de autoclave o tubulares o en una combinación de reactores de autoclave y reactores tubulares, que comprendan cada uno una o más zonas de reacción.

Catalizadores adecuados para su uso en los procesos de la realización incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptada para la preparación de polímeros de la composición o del tipo deseado, ya sean polímeros a base de etileno o polímeros a base de etileno altamente ramificados de cadena larga. Se pueden emplear catalizadores heterogéneos. En algunos procesos de la realización se pueden usar catalizadores heterogéneos, que incluyen las bien conocidas composiciones de Ziegler-Natta, especialmente los haluros de metal del Grupo 4 soportados sobre haluros de metal del Grupo 2 o haluros mixtos y alcóxidos y los bien conocidos catalizadores a base de cromo o vanadio. En algunos procesos de la realización, los catalizadores para su uso pueden ser catalizadores homogéneos que comprenden un compuesto organometálico o complejo de metal relativamente puro, especialmente los compuestos o complejos a base de metales seleccionados de los Grupos 3-10 o de la serie de los lantánidos. Si en un sistema se usa más de un catalizador, se prefiere que cualquier catalizador empleado no afecte de manera significativa perjudicialmente al rendimiento del otro catalizador en las condiciones de polimerización. De manera deseable, ningún catalizador reducirá su actividad en más de un 25 por ciento, más preferiblemente en más de un 10 por ciento en las condiciones de la polimerización.

En los procesos de la realización que emplean un catalizador de metal complejo, se puede activar un catalizador de este tipo para formar una composición de catalizador activo por combinación con un cocatalizador, preferiblemente un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una combinación de los mismos. Cocatalizadores adecuados para su uso incluyen aluminóxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminóxano de metilo, así como compuestos formadores de iones compatibles, inertes y no coordinantes. El llamado aluminóxano de metilo modificado (MMAO, del inglés modified methyl aluminoxane) o el trietilo de aluminio (TEA, del inglés triethyl aluminum) también es adecuado para su uso como cocatalizador. Una técnica para la preparación de este tipo de aluminóxano modificado se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.041.584 (Crapo, et al.). Los aluminóxanos también se pueden hacer como se describe en los Documentos de Patentes de los Estados Unidos de Números; 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.).

En algunos procesos de la realización, también se pueden incluir adyuvantes de procesamiento, tales como plastificantes, en el producto de polímero etilénico de la realización. Estos adyuvantes incluyen, pero no se limitan a, ftalatos, tales como el ftalato de dioctilo y el ftalato de diisobutilo, aceites naturales tales como lanolina y parafina, aceites nafténicos y aromáticos obtenidos del refinado de petróleo, y resinas líquidas procedentes de la colofonia o de materias primas procedentes del petróleo. Clases ilustrativas de aceites útiles como auxiliares de procesamiento incluyen aceite mineral blanco tal como aceite KAYDOL (Chemtura Corp.; Middlebury, Conn.) y aceite nafténico SHELLFLEX 371 (Shell Lubricants; Houston, Tejas). Otro aceite adecuado es el aceite TUFFLO (Lyondell Lubricants; Houston, Tejas).

En algunos procesos de la realización, los polímeros etilénicos de la realización se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010 e IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals; Glattbrugg, Suiza). En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de una extrusión u otros procedimientos en fusión. En procedimientos de otras realizaciones, otros aditivos poliméricos incluyen, pero no se limitan a, absorbentes de luz ultravioleta, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes antideslizantes, retardantes de llama, plastificantes, auxiliares de procesamiento, lubricantes, estabilizantes, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueantes. La composición del polímero etilénico de la realización puede, por ejemplo, comprender menos de un 10 por ciento en peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero etilénico de la realización.

El polímero etilénico de la realización se puede formular de forma adicional. Algunas composiciones de polímero etilénico de la realización se pueden formular de forma adicional con uno o más antioxidantes en el polímero, y el polímero formulado se puede granular. El polímero etilénico formulado puede contener cualquier cantidad de uno o más antioxidantes. Por ejemplo, el polímero etilénico formulado puede comprender de 200 a 600 partes de uno o más antioxidantes fenólicos por millón de polímero. Además, el polímero etilénico formulado puede comprender de 800 a 1.200 partes de un antioxidante a base de fosfito por millón de polímero. El polímero etilénico formulado descrito comprende además de 300 a 1.250 partes de estearato de calcio por millón de polímero.

Agentes de reticulación

Algunos agentes de reticulación adecuados se han descrito 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 Seern, "Organic Peroxides," Vol. 1, Wiley-Interscience, (1970).

Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación adecuados incluyen peróxidos, fenoles, azidas, productos de reacción de 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.

Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de peróxido orgánico adecuados incluyen peróxidos de alquilo, peróxidos de arilo, peroxiésteres, peroxicarbonatos, 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, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butil-peroxi) hexano o una combinación de los mismos. En una realización, el peróxido orgánico es peróxido de dicumilo. Enseñanzas adicionales con respecto a los agentes de reticulación de peróxido orgánico se describen en C. P. Park, "Polyolefin Foam", Capítulo 9 del *Handbook of Polymer Foams and Technology*, editado por D. Klemperer y K. C. Frisch, Hanser Publishers, páginas 198-204, Munich (1991).
- Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de azida adecuados incluyen azidoformatos, 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 se puede encontrar en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 3.284.421 y 3.297.674.
- La poli(sulfonil azida) es cualquier compuesto con al menos dos grupos sulfonil azida (es decir, $-\text{SO}_2\text{N}_3$) que son reactivos hacia el interpolímero de etileno/ α -olefina descrito en la presente invención. En algunas realizaciones, las poli(sulfonil azida)s tienen una estructura de X-R-X en donde cada X es $-\text{SO}_2\text{N}_3$ y R representa un grupo hidrocarbilo no sustituido o sustituido de manera inerte, grupo éter hidrocarbilo o grupo que contiene silicio. En algunas realizaciones, el grupo R tiene suficientes átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente carbono, para separar suficientemente los grupos sulfonil azida para permitir una fácil reacción entre el interpolímero de etileno/ α -olefina y los grupos sulfonil azida. En otras realizaciones, el grupo R tiene al menos 1, al menos 2, o al menos 3 átomos de carbono, oxígeno o silicio, preferiblemente carbono, entre los grupos sulfonil azida. El término "sustituido de manera inerte" se refiere a la sustitución con átomos o grupos que no interfieren de forma no deseable con la(s) reacción(es) deseada(s) o con las propiedades deseadas de los polímeros reticulados resultantes. Dichos grupos incluyen flúor, éteres alifáticos o aromáticos, siloxanos y similares. Ejemplos no limitantes de estructuras adecuadas de R incluyen arilo, alquilo, alcarilo, arilalquilo, silanilo, heterocíclico, y otros grupos inertes. En algunas realizaciones, el grupo R incluye al menos un grupo arilo entre los grupos sulfonilo. En otras realizaciones, el grupo R incluye al menos dos grupos arilo (tales como cuando R es 4,4'-difenil éter o 4,4'-bifenilo). Cuando R es un grupo arilo, se prefiere que el grupo tenga más de un anillo, como en el caso de naftileno bis(sulfonil azidas). En algunas realizaciones, las poli(sulfonil azidas) incluyen 1,5-pentano bis(sulfonil azida), 1,8-octano bis(sulfonil azida), 1,10-decano bis(sulfonil azida), 1,10-octadecano bis(sulfonil azida), 1-octil-2,4,6-benceno tris(sulfonil azida), 4,4''-difenil éter bis(sulfonil azida), 1,6-bis(4'-sulfonazidafenil) hexano, 2,7-naftaleno bis(sulfonil azida), y sulfonil azidas mixtas de hidrocarburos alifáticos clorados que contienen una media de 1 a 8 átomos de cloro y de 2 a 5 grupos sulfonil azida por molécula, y combinaciones de las mismas. En otras realizaciones, las poli(sulfonil azidas) incluyen oxibis(4'-sulfonil azidobenceno), 2,7-naftalen bis(sulfonil azido), 4,4'-bis(azido sulfonil) bifenilo, 4,4'-difenil éter bis(sulfonil azida) y bis(4-sulfonil azidofenil) metano, y combinaciones de las mismas.
- Ejemplos no limitantes de productos de reacción aldehído-amina adecuados incluyen formaldehído-amoníaco, formaldehído-cloruro de etilo-amoníaco, acetaldehído-amoníaco, formaldehído-anilina, butiraldehído-anilina, heptaldehído-anilina, y combinaciones de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de ureas sustituidas adecuadas incluyen trimetilurea, dietilurea, dibutilurea, tripentilurea, 1,3-bis(2-benzotiazolilmercaptometil) urea, N,N-difenilurea, y combinaciones de las mismas.
- Ejemplos no limitantes de guanidinas sustituidas adecuadas incluyen difenilguanidina, di-*o*-tolilguanidina, ftalato de difenilguanidina, la sal de la di-*o*-tolilguanidina del dicatcol borato, y combinaciones de las mismas.
- Ejemplos no limitantes de xantatos sustituidos adecuados incluyen etilxantato de cinc, isopropilxantato de sodio, disulfuro de butilxantico, isopropilxantato de potasio, butilxantato de cinc, y combinaciones de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de ditiocarbamatos adecuados incluyen cobre dimetil-, cinc dimetil-, telurio dietil-, cadmio dicitclohexil-, plomo dimetil-, plomo dimetil-, selenio dibutil-, cinc pentametilen-, cinc didecil-, cinc isopropiloctil-ditiocarbamato, y combinaciones de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de tiazoles adecuados incluyen 2-mercaptobenzotiazol, cinc mercaptotiazolil mercapturo, 2-benzotiazolilo- N,N-dietiltiocardamil sulfuro, 2,2'-ditio bis(benzotiazol), y combinaciones de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de imidazoles adecuados incluyen 2-mercaptoimidazolina, 2-mercapto-4,4,6-trimetildihidropirimidina, y combinaciones de los mismos.
- Ejemplos no limitantes de sulfenamidas adecuadas incluyen N-t-butil- 2-benzotiazol-, N-ciclohexilbenzotiazol-, N,N-diisopropilbenzotiazol-, N-(2,6-dimetilmorfolino)- 2-benzotiazol-, N,N-dietilbenzotiazol- sulfenamida, y combinaciones de las mismas.
- Ejemplos no limitantes de tiuramidisulfuros adecuados incluyen N,N'-dietil-, tetrabutyl-, N,N'-diisopropildiocetil-, tetrametil-, N,N'-dicitclohexil-, N,N'-tetralauril- tiuramidisulfuro, y combinaciones de los mismos.
- En algunas realizaciones, los agentes de reticulación son silanos. Se puede usar cualquier silano que se pueda injertar eficazmente y/o reticular al interpolímero de etileno/ α -olefina o a la mezcla de polímeros descrita en la

presente invención. Ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de silano adecuados incluyen silanos insaturados que comprenden un grupo hidrocarbilo etilénicamente insaturado, tal como un vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexenilo o gamma-(met)acriloxi alilo, y un grupo hidrolizable tal como un grupo hidrocarbilo, hidrocarbonilo, y hidrocarbiloamino. Ejemplos no limitantes de grupos hidrolizables adecuados incluyen grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, alquilo y arilamino. En otras realizaciones, los silanos son alcoxi silanos insaturados que se pueden injertar en el interpolímero. Algunos de estos silanos y sus métodos de preparación se describen más completamente en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.266.627. En realizaciones adicionales, los agentes de reticulación de silano son viniltrimetoxi silano, viniltriethoxi silano, viniltris(2-metoxietoxi) silano, viniltriacetoxi silano, vinilmetil dimetoxi silano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxi silano, y combinaciones de los mismos.

La cantidad del agente de reticulación de silano puede variar ampliamente, dependiendo de la naturaleza del interpolímero de etileno/ α -olefina o de la mezcla de polímeros, del silano empleado, de las condiciones de procesamiento, de la cantidad de iniciador de injerto, de la aplicación final, y de otros factores. Cuando se usa viniltrimetoxi silano (VTMOS, del inglés vinyltrimethoxysilane), la cantidad de VTMOS es generalmente al menos 0,1 por ciento en peso, o al menos 0,5 por ciento en peso, o al menos 1 por ciento en peso, a base del peso combinado del agente de reticulación de silano y del interpolímero o de la mezcla de polímeros.

Usos

El polímero etilénico de la realización se puede emplear en una variedad de procesos de fabricación de termoplásticos convencionales 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 de múltiples capas preparada por procesos de fundido, soplado, calandrado, o de recubrimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; extrusiones; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico de la realización incluyen mezclas con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, diluyentes, agentes de reticulación, agentes de soplado y plastificantes.

El polímero etilénico de la realización se puede usar en la producción de fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero etilénico de la realización, o de las mezclas de los mismos incluyen fibras cortadas, haces de fibras, fibras de múltiples componentes, fibras de cubierta/núcleo, fibras rizadas, y fibras de monofilamento. Procesos de formación de fibras adecuados incluyen las técnicas de hilado y de soplado de material fundido, como se describen en los Documento de Patente de los Estados Unidos de Números 4.340.563 (Appel, et al.), 4.663.220 (Wisneski, et al.), 4.668. 566 (Nohr, et al.), 4.322.027 (Reba), fibras por hilado en gel como se describe en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.413.110 (Kavesh, et al.), telas tejidas y no tejidas, como se describen en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 3.485.706 (May), o estructuras hechas a partir de tales fibras, incluyendo las mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nilón o algodón, artículos termo-conformados, formas extruidas, incluyendo las extrusiones y co-extrusiones de perfiles, artículos calandrados, y fibras o hilos estirados, torcidos, o rizados.

El polímero etilénico de la realización se puede usar en una variedad de películas, incluyendo pero no limitadas a películas retráctiles y nítidas, películas retráctiles de intercalación, películas de estiramiento fundidas, películas de ensilado, películas de estiramiento para encapsulado, selladores, películas para bolsas con base para sostenerse de pie, las películas de revestimiento, y láminas de soporte para pañales.

El polímero etilénico de la realización también es útil en otras aplicaciones directas de uso final. El polímero etilénico de la realización es útil para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en la extrusión de láminas para operaciones de formación de vacío, y en el conformado de artículos moldeados, incluyendo el uso de procesos de moldeo por inyección, de moldeo por soplado, o por roto moldeo. Las composiciones que comprenden el polímero etilénico de la realización también se pueden conformar en artículos fabricados usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otras aplicaciones adecuadas para el polímero etilénico de la realización incluyen películas y fibras; artículos de tacto suave, tales como mangos para cepillos de dientes y mangos de electrodomésticos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas de zapatos y forros de zapatos); partes y perfiles interiores de automóviles; artículos de espuma (tanto de celdilla cerrada y abierta); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefina; tejidos revestidos; mangueras; tuberías; burletes; revestimientos para tapas; pavimentos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de vertido, para lubricantes.

Para aplicar el polímero etilénico de la realización a otros usos finales se puede aplicar un tratamiento adicional al polímero etilénico de la realización. Por ejemplo, también se pueden formar dispersiones (tanto acuosas y no acuosas) usando los polímeros de la presente invención o las formulaciones que comprenden los mismos. Las espumas espumadas que comprenden el polímero etilénico de la realización también se pueden conformar, como se describe en la Publicación PCT de Número 2005/021622 (Strandburg, et al.). El polímero etilénico de la realización

también se puede reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, u otra técnica de reticulación. El polímero etilénico de la realización también se puede modificar químicamente, tal como por injerto (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH, del inglés maleic anhydride), silanos, u otro agente de injerto), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

5 Los aditivos y adyuvantes se pueden añadir a la estructura de película de la realización. Aditivos adecuados incluyen cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, incluyendo arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, y fibras de nilón o poliéster, nano-partículas, arcillas, y así sucesivamente; agentes de pegajosidad, extendedores de aceite, incluyendo aceites parafínicos o naftalénicos; y otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se preparan o se pueden preparar según los métodos de la realización.

Se pueden realizar mezclas y combinaciones del polímero etilénico de la realización con otras poliolefinas. Polímeros adecuados para la mezcla con el polímero etilénico de la realización incluyen polímeros termoplásticos y no termoplásticos, incluyendo polímeros naturales y sintéticos. Polímeros de ejemplo para mezcla incluyen polipropileno, (tanto de polipropileno de modificación de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros aleatorios de etileno/propileno), varios tipos de polietileno, incluyendo polietileno de alta presión, LDPE de radicales libres, LLDPE de Ziegler-Natta, PE de metaloceno, incluyendo PE de múltiples reactores (la mezcla "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y de PE de metaloceno, tales como los productos descritos en los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 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.)), etileno - acetato de vinilo (EVA, del inglés ethylene-vinyl acetate), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado contra el impacto, ABS, copolímeros en bloques de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Los polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros olefínicos, copolímeros a base de etileno y copolímeros a base de propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con la designación comercial Plastómeros y Elastómeros VERSIFY™ (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX™ (ExxonMobil Chemical Co.)) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden el polímero etilénico de la realización.

Las mezclas y combinaciones del polímero etilénico de la realización pueden incluir mezclas de poliolefinas termoplásticas (TPO, del inglés thermoplastic polyolefin), mezclas de elastómeros termoplásticos (TPE, inglés thermoplastic elastomer), mezclas de vulcanizados termoplásticos (TPV, del inglés thermoplastic vulcanizates) y mezclas de polímeros estirénicos. Las mezclas de TPE y TPV se pueden preparar mediante la combinación de los polímeros etilénicos de la realización, incluyendo los derivados funcionalizados o insaturados de los mismos, con un caucho opcional, incluyendo copolímeros en bloques convencionales, especialmente un copolímero en bloques de SBS, y opcionalmente un agente de reticulación o de vulcanización. Las mezclas de TPO se preparan generalmente mezclando los polímeros de la realización con una poliolefina y, opcionalmente, con un agente de reticulación o de vulcanización. Las mezclas anteriores se pueden usar en la formación de un objeto moldeado, y opcionalmente en la reticulación del artículo moldeado resultante. Un procedimiento similar que usa componentes diferentes se ha descrito previamente en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.797.779 (Anderson, et al.).

Definiciones

El término "composición", como se usa, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no puede ser miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Una mezcla puede o puede no ser de fases separadas. Una mezcla puede o puede no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de la luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede efectuar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, por mezcla o formulación en estado fundido de las resinas) o a nivel micro (por ejemplo, por formación simultánea en el mismo reactor).

El término "lineal" se refiere a polímeros donde la cadena principal polimérica del polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, por ejemplo, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0,01 ramificaciones largas por 1.000 átomos de carbono.

El término "polímero" se refiere a un compuesto polimérico preparado por la polimerización de monómeros, ya sean del mismo o de un tipo diferente. Así, el término genérico polímero abarca el término "homopolímero", empleado habitualmente para referirse a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y abarca el término "interpolímero" como se define. El término "polímero de etileno/ α -olefina" son indicativos de interpolímeros como se definen.

El término "interpolímero" se refiere a los polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros, empleado generalmente para

referirse a los polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes, y a los polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

5 El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que contiene más de un 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (a base de la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

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

10 El término "polímero etilénico" se refiere a un polímero resultante de la unión de un polímero a base de etileno y al menos un polímero a base de etileno altamente ramificado de cadena muy larga.

Métodos de ensayo

Densidad

15 La densidad (g/cm^3) se mide según la norma ASTM-D 792-03, Método B, en isopropanol. Las muestras se miden dentro de 1 hora desde el moldeo después del acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23 °C durante 8 minutos para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión según la norma ASTM D-4703-00 Anexo A con un periodo inicial de calentamiento de 5 min a 190 °C y a una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min por el Procedimiento C. La muestra se enfría a 45 °C en la prensa con enfriamiento continuo hasta que está "fría al tacto".

Índice de fluidez

20 El índice de fluidez, o I_2 , se mide según la norma ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg, y se expresa en gramos eluidos por cada 10 minutos. I_{10} se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se presenta en gramos eluidos por 10 minutos.

Cristalinidad por DSC

25 La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) se puede usar para medir la conducta de fusión y cristalización de un polímero a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas. Para realizar este análisis se usa, por ejemplo, el TA Instruments Q1000 DSC, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un dispositivo automático de toma de muestras. Durante la prueba se usa una purga de nitrógeno gas con un caudal de 50 ml/min. Cada muestra se presiona como masa fundida a una película delgada a aproximadamente 175°C; luego, se enfría al aire la muestra fundida hasta temperatura ambiente (25 °C). Se extrae una muestra de 3-10 mg y 6 mm de diámetro del polímero frío, se pesa, se coloca en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg), y se cierra por plegado de los bordes. Después se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

35 La conducta térmica de la muestra se determina subiendo y bajando una rampa de temperatura de la muestra para crear un flujo de calor frente al perfil de temperaturas. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de eliminar su historia térmica. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene isotérmicamente a -40 °C durante 3 minutos. La muestra se calienta después a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y del segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde el comienzo de la cristalización hasta -20 °C. La curva de calentamiento se analiza fijando los puntos extremos de la línea de base desde -20°C hasta el final de la masa fundida. Los valores determinados son temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura de cristalización máxima (T_c), calor de fusión (H_f) (en Julios por gramo), y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando la Ecuación :

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

45 El calor de fusión (H_f) y la temperatura del pico de fusión se indican a partir de la curva de segundo calor. La temperatura pico de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)

50 El sistema de GPC consiste en un cromatógrafo de alta temperatura 150C de Water (Milford, MA) (otros instrumentos de GPC de altas temperaturas adecuados incluyen el Modelo 210 y el Modelo 220 de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido)) equipado con un refractómetro diferencial (RI). Detectores adicionales pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 de Polymer ChAR (Valencia, España), detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos, de Precision Detectors (Amherst, MA), Modelo 2040, y un viscosímetro de disoluciones de 4 capilares Viscotek (Houston, TX) 150R. Un GPC con los últimos dos detectores independientes y al menos uno de los primeros detectores se refiere a veces como "3D-GPC", mientras que el término "GPC" sencillo se refiere en

general a un GPC convencional. Dependiendo de la muestra, se usa el ángulo de 15 grados o bien el ángulo de 90 grados del detector de dispersión de luz para fines de cálculo. 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, UK). Se pueden usar columnas de GPC de alta temperatura adecuadas tales como cuatro columnas de 30 cm de largo y 13 micras HT803 de Shodex o cuatro columnas de 30 cm con una empaquetadura con un tamaño de poro mixto de 20 micras de Polymer Labs (MixA, LS Polymer Labs). 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 contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambos disolventes se purgan con nitrógeno. Se agitan suavemente las muestras de polietileno a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es 200 micrólitros. El caudal a través del GPC se ajusta a 1 ml/minuto.

La columna del GPC se calibra antes de ejecutar los Ejemplos ejecutando veintinueve patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. El peso molecular (MW, del inglés molecular weight) de los patrones oscila de 580 a 8.400.000 gramos por 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 patrones se obtienen de Polymer Laboratories (Shropshire, UK). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 gramos por mol y a 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 gramos por mol. Se disolvieron los patrones de poliestireno a 80°C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se prueban primero y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno son convertidos en M_w de polietileno usando la fórmula Mark-Houwink K y valores a (denominados a veces α) mencionados más adelante para poliestireno y polietileno. Véase la sección de Ejemplos para una demostración de este procedimiento.

Con 3D-GPC, también se obtiene peso molecular medio absoluto (" $M_{w,abs}$ ") y viscosidad intrínseca, de manera independiente de los patrones de polietileno estrechos usando las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Estos patrones de polietileno lineal estrechos pueden ser obtenidos en Polymer Laboratories (Shropshire, UK; Partes Nos. PL2650-0101 y PL2650-0102).

El enfoque estratégico para la determinación de desviaciones de multi-detector se lleva a cabo de manera coherente con la publicada por Balke, Mourey, et al. (Mourey y Balke, *Chromatography Polym*, Capítulo 12, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Cromatography Polym*, Capítulo 13 (1992)), optimizando los resultados de log de detector triple (M_w y viscosidad intrínseca) de poliestireno amplio Dow 1683 (American Polymer Standards, Corp.; Mentor, OH) o su equivalente a los resultados de calibración de columna con patrones estrechos a partir de la curva de calibración de patrones de poliestireno estrechos. Los datos de pesos moleculares, que representan la determinación de las compensaciones de volumen del detector, se obtienen de una manera coherente con la publicada por Zimm (Zimm, B.H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, 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 masas y la constante del detector de masas derivada de un homopolímero de polietileno lineal adecuado, o uno de los patrones de polietileno. Se obtienen los pesos moleculares calculados usando una constante de dispersión de luz, procedente de uno o más de los patrones de polietileno anteriormente mencionados, y un coeficiente de concentración de índice de refracción, dn/dc , de 0,104. De manera general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de aproximadamente 50.000 daltons. Se puede lograr la calibración del viscosímetro usando los métodos descritos por el fabricante o, alternativamente, usando los valores de patrones lineales adecuados, tales como los SRM (del inglés Standard Reference Materials) 1475a, 1482a, 1483 ó 1484a. Se supone que las concentraciones cromatográficas son lo suficientemente bajas para eliminar la determinación de los efectos del segundo coeficiente viral (efectos de concentración sobre el peso molecular).

Fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de la temperatura (ATREF):

La fracción de alta densidad (porcentaje) se mide a través del fraccionamiento analítico por elución mediante aumento de la temperatura (ATREF, del inglés Analytical Temperature Rising Elution Fractionation). El análisis por ATREF se lleva a cabo según el método descrito en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, L. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, *Journal of Polymer Science*, 20, 441-455 (1982). La composición a analizar se disuelve en triclorobenceno y se deja cristalizar en una columna que contiene un soporte inerte (granalla de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura a 20 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,1 °C/min. La columna está equipada con un detector de infrarrojos. Luego se genera una curva de cromatograma del ATREF eluyendo la muestra del polímero cristalizado desde la columna aumentando lentamente la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120 °C a una velocidad de 1,5 °C/min. Se mide y registra el peso molecular promedio en viscosidad (M_v) del polímero eluido. Una gráfica del ATREF tiene la gráfica de distribución de ramificación de cadena corta (SCDB, del inglés short chain branching distribution) y una gráfica de pesos moleculares. La gráfica del SCBD tiene 3 picos, uno para la fracción altamente cristalina (típicamente por encima de

90 °C), uno para la fracción del copolímero (típicamente entre 30-90 °C) y uno para la fracción de purga (típicamente por debajo de 30 °C). La curva también tiene un valle entre la fracción del copolímero y la fracción altamente cristalina. T_{hc} es la temperatura más baja en este valle. La fracción (%) de alta densidad (HD, del inglés high density) es el área bajo la curva por encima de T_{hc} . M_v es el peso molecular promedio en viscosidad procedente del ATREF. M_{hc} es el M_v promedio para la fracción por encima de T_{hc} . M_c es el M_v promedio del copolímero entre 60-90 °C. M_p es el M_v promedio del polímero en su conjunto.

Fraccionamiento por elución mediante aumento rápido de la temperatura (F-TREF)

El F-TREF (del inglés Fast Temperature Rising Elution Fractionation) se puede realizar con un instrumento Crystex de Polymer ChAR (Valencia, España) en ortodichlorobenceno (ODCB, del inglés orthodichlorobenzene) con un detector de infrarrojos IR-4 en el modo composición (Polymer ChAR, España) y un detector de dispersión de luz (LS, del inglés light scattering) (Precisión Detector Inc., Amherst, MA).

Quando se prueba con el F-TREF, se añaden 120 mg de la muestra en un recipiente reactor Crystex con 40 ml de ODCB mantenidos a 160 °C durante 60 minutos con agitación mecánica para lograr la disolución de la muestra. La muestra se carga en la columna de TREF. Luego se enfría la disolución de la muestra en dos etapas: (1) de 160 °C a 100 °C a 40 °C/minuto, y (2) el proceso de cristalización del polímero comenzó de 100 °C a 30 °C a 0,4 °C/minuto. A continuación, la disolución de la muestra se mantiene isotérmicamente a 30 °C durante 30 minutos. El proceso de elución mediante aumento de la temperatura se inicia de 30 °C a 160 °C a 1,5 °C/minuto con un caudal de 0,6 ml/minuto. El volumen de carga de la muestra es de 0,8 ml. El peso molecular de la muestra (M_w) se calcula como la relación de la señal del LS de 15° o 90° sobre la señal procedente de la medición del sensor del detector IR-4. La constante de calibración LS-MW se obtiene usando del SRM 1484a para el polietileno de la oficina nacional de patrones. La temperatura de elución se registra como la temperatura real del horno. Se contabiliza el volumen de retardo por las conducciones entre el TREF y el detector para la temperatura de elución TREF registrada .

Fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura preparativa (P-TREF)

El método de fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) se puede usar para fraccionar de forma preparativa los polímeros (P-TREF) y se deriva de Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", *J. Polym. Sci.*, 20, 441-455 (1982), incluyendo las dimensiones de la columna, el disolvente, el programa de temperatura y de flujo. Para controlar la elución del polímero de la columna se usa un detector de absorbancia de infrarrojos (IR). También se usan baños separados de líquidos con temperatura programada, uno para la carga de la columna y otro para la elución de la columna.

Las muestras se preparan por disolución en triclorobenceno (TCB, del inglés trichlorobenzene) que contiene aproximadamente 0,5 % de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol a 160 °C con una barra de agitación magnética que proporciona la agitación. La carga de la muestra es de aproximadamente 150 mg por columna. Después de la carga a 125 °C, se enfrían la columna y la muestra a 25 °C durante aproximadamente 72 horas. Luego se transfieren la muestra y la columna frías al segundo baño de temperatura programable y se equilibran a 25 °C con un flujo constante de 4 ml/minuto de TCB. Se inicia un programa de temperatura lineal para elevar la temperatura aproximadamente a 0,33 °C/minuto, alcanzando una temperatura máxima de 102 °C en aproximadamente 4 horas.

Las fracciones se recogen manualmente colocando una botella de recogida en la salida del detector de IR. Basado en el anterior análisis del ATREF, se recoge la primera fracción de 56 a 60 °C. Las pequeñas fracciones posteriores, llamadas subfracciones, se recogen cada 4 °C hasta 92 °C, y luego cada 2 °C hasta 102 °C. Las subfracciones se referencian por la temperatura media de elución a la que se recoge la subfracción.

Para llevar a cabo pruebas, a menudo se juntan las subfracciones en fracciones de mayor tamaño por intervalos de temperatura de punto medio. Con fines de prueba, las fracciones se pueden combinar de forma adicional en fracciones más grandes.

Para cada fracción se determina una temperatura de elución promedio en peso a base del promedio del intervalo de temperaturas de elución para cada subfracción y al peso de la subfracción frente al peso total de la muestra. La temperatura promedia en peso se define como:

$$T_w = \frac{\sum T(f) * A(f)}{\sum A(f)}$$

donde $T(f)$ es la temperatura en punto medio de un segmento o porción estrecho y $A(f)$ es el área del segmento, proporcional a la cantidad del polímero, en el segmento.

Los datos se almacenan digitalmente y se procesan mediante una hoja de cálculo EXCEL (Microsoft Corp.; Redmond, WA). La gráfica de TREF, las temperaturas pico máximas, los porcentajes en peso de las fracciones, y las temperaturas promedias en peso de las fracciones se calcularon con el programa de la hoja de cálculo.

La turbiedad se determina según la norma ASTM-D 1003.

- 5 El brillo a 45° se determina según la ASTM-2457.

La resistencia al desgarro Elmendorf se mide según la norma ASTM D-1922.

Los ensayos del módulo y de tracción se miden según la norma ASTM D 882.

La resistencia al impacto por dardo se mide según la norma ASTM-D 1709-04, Método B.

Contenido de comonomero mediante RMN C13

- 10 Para la determinación de la composición de un polímero es bien conocido el uso de métodos espectroscópicos de RMN. La Norma ASTM D 5017-96, J. C. Randall et al., in "NMR and Macromolecules" ACS Symposium series 247, J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1984, Capítulo 9, y J. C. Randall en "Polymer Sequence Determination", Academic Press, Nueva York (1977) proporcionan métodos generales de análisis de polímeros mediante espectroscopia de RMN.

15 Medición del contenido de gel

- 20 Cuando el interpolímero de etileno, ya sea solo o el contenido en una composición está al menos parcialmente reticulado, se puede medir el grado de reticulación disolviendo la composición en un disolvente durante la duración especificada, y calculando el porcentaje de gel o de componente no extraíble. El porcentaje de gel normalmente aumenta con el aumento de los niveles de reticulación. Para artículos curados según la invención, el porcentaje del contenido de gel está deseablemente en el intervalo de al menos aproximadamente 5 a 100 por ciento, medido según la norma ASTM D-2765.

EJEMPLOS

Preparación de los polímeros a base de etileno

Catalizador de múltiples componentes

- 25 Un sistema de catalizador de múltiples componentes de ejemplo incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador es un catalizador de Ziegler Natta con Ti soportado en MgCl₂ caracterizado por una relación molar de Mg:Ti de 40:1,0. El cocatalizador es un trietilo de aluminio. El procatalizador puede tener una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 a 5,0:40, preferiblemente de 3,0:40. El procatalizador y los componentes de cocatalizador se pueden poner en contacto, ya sea antes de entrar en el reactor o en el reactor. El procatalizador puede, por ejemplo, ser cualquier otro catalizador de Ziegler Natta a base de titanio. La relación molar de Al:Ti del componente de cocatalizador a componente de procatalizador puede ser de 1:1 a 5:1.

Descripción general del sistema de catalizador de múltiples componentes

- 35 El sistema de catalizador de múltiples componentes, tal como se usa en la presente invención, se refiere a una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador puede, por ejemplo, comprender el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilo de aluminio, y un alcóxido de titanio.

Los precursores del procatalizador de polimerización de olefinas comprenden el producto que resulta de la combinación de:

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

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

- 45 (2) al menos una fuente de haluro no-metálico o metálico en condiciones tales que la temperatura de reacción no exceda de 60 °C, preferiblemente no exceda de 40 °C, y lo más preferiblemente no exceda de 35 °C;

(B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula $Tm(OR)yXy-x$ en donde Tm es un metal de los Grupos IVB, VB, VIIB, VIIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono..

(C) una fuente de haluro adicional si está presente una cantidad insuficiente del componente (A-2) para proporcionar al deseada relación de X:Mg en exceso;

5 Compuestos de metales de transición particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetracloruro de circonio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

Otros compuestos de titanio adecuados que se pueden emplear como el componente de metal de transición en la presente invención incluyen aquellos complejos de titanio y/o compuestos que resultan de hacer la reacción de:

10 (A) 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 20, preferiblemente de 1 a 10, lo más preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4; con

(B) al menos un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo aromático. Los anteriores componentes de procatalizador se combinan en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas como las mencionadas anteriormente.

15 El anterior producto de reacción pro-catalítica se prepara preferiblemente en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes del catalizador son preferiblemente tales que cuando se combinan los componentes esenciales del producto de la reacción catalítica, la suspensión resultante es de 0,005 a 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. A modo de ejemplo de diluyentes orgánicos inertes adecuados se pueden
20 mencionar 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, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno, naftas, etc., especialmente cuando están libres de cualesquiera compuestos de olefina y de otras impurezas, y especialmente aquellos con puntos de ebullición en el intervalo de -50 °C a aproximadamente 200 °C. La mezcla de los componentes de procatalizador para proporcionar el deseado producto de la reacción catalítica se
25 prepara ventajosamente bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de -100 °C a 200 °C, preferiblemente de -20 °C a 100 °C, a condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de tal manera que la temperatura de reacción no exceda de 60 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles de hidrocarburos de los componentes insolubles de hidrocarburos del producto de reacción.

30 La composición de procatalizador sirve como un componente de una composición de catalizador de Ziegler-Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea preferiblemente en una relación molar a base de titanio en el procatalizador de desde 1:1 a 100:1, pero más preferiblemente en una relación molar de desde 1:1 a 5:1.

Ejemplo de Resina de la Invención 1

35 El Ejemplo de Resina de la Invención 1 se hace según los siguientes procedimientos: Se prepara un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado usando un sistema de catalizador de múltiples componentes, tal como se describe anteriormente en la presente memoria, adecuado para la (co)polimerización de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina, por ejemplo, 1-octeno, en dos reactores adiabáticos esféricos, unidos entre sí en serie, que operan bajo condición en disolución. El monómero de etileno, el comonómero de 1-octeno, y el hidrógeno
40 se combinaron con un disolvente, por ejemplo, Isopar® E, disponible comercialmente de ExxonMobil. Las corrientes de alimentación se purifican de impurezas polares tales como agua, monóxido de carbono, compuestos de azufre, y compuestos insaturados tales como acetileno y se enfrían a 13 °C antes de entrar en el reactor. La mayoría de la reacción (85-90 %) se produce en el primer reactor esférico que es de 3,048 m (10 pies) de diámetro. La mezcla se logra a través de la circulación de la disolución de polímero/catalizador/co-catalizador/disolvente/etileno/co-
45 monómero/hidrógeno con un agitador equipado con paletas de mezcla. La alimentación (etileno/co-monómero/disolvente/hidrógeno) entra en el reactor desde la parte inferior y el catalizador/cocatalizador entra en el reactor por separado de la alimentación y también por la parte inferior. La primera temperatura del reactor es aproximadamente 175 °C, y la presión del reactor es aproximadamente 3,447 MPa (500 psi). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta a 202 °C produciéndose aproximadamente del 10 al 15 % de la
50 reacción restante y sin alimentaciones adicionales añadidas. La relación de alimentación molar de Catalizador/Co-catalizador Al/Ti se fija en 1,5. El tiempo de residencia promedio en el reactor es aproximadamente 8 minutos por reactor esférico antes de la terminación post-reactor mediante un fluido diseñado especialmente para ese propósito. Después que la disolución de polímero sale del reactor, se elimina el disolvente con el monómero de etileno no convertido y el comonómero de 1-octeno de la disolución de polímero a través de un sistema desgasificación de dos
55 etapas y luego se reciclan. La corriente de reciclo se purifica antes de entrar de nuevo al reactor. El polímero fundido se bombea a través de una boquilla diseñada especialmente para la peletización bajo el agua. Los pelets se transfieren a tamices clasificadores para eliminar partículas de tamaños grandes o pequeños. Luego se transfieren los pelets acabados a vagones de ferrocarril. En la Tabla 1 se recogen las propiedades del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. La Figura 1 es un ATREF del Ejemplo 1 de la Resina de la Invención 1.

La película de co-extrusión que comprende un primer copolímero de etileno/ α -olefina se procesa adicionalmente a través de un proceso de extrusión de película soplada en una línea de película soplada Reifenhäuser con una boquilla de 250 mm de diámetro. La boquilla tiene una abertura de 2,59 mm. La película se sopla con una relación de soplado de aproximadamente 2,2:1 y una altura de la línea de congelación de 76,2 cm (30 pulgadas). La anchura en el plano de la película es de 880 mm, mientras que el espesor de las películas se recoge en la Tabla 3. La resina de co-extrusión de la capa 3 se extruye en estado fundido a través de una boquilla circular anular. La masa fundida caliente emerge de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también extraen la película de la boquilla. El tubo se corta y se enrolla como una capa de una sola película sobre un rodillo. En la tabla 3 se recogen las propiedades de las Películas Comparativas y de las Películas de la Invención. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también extraen la película de la boquilla. Se corta el tubo y se enrolla como una capa de una sola película sobre un rodillo. En la tabla 3 se recogen las propiedades de las Películas Comparativas y de las Películas de la Invención.

Ejemplo de Resina Comparativa 1

Se hace un Ejemplo de Resina Comparativa 1, un polietileno lineal de baja densidad, a una temperatura del reactor de 190 °C y a una relación de Al/Ti de 3,5:1. Todas las demás condiciones siguen siendo las mismas que las del Ejemplo de la Invención 1. En la Tabla 1 se recogen las propiedades del Ejemplo Comparativo 1. La Figura 1 es un ATREF del Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo Comparativo 1 se procesa a través proceso de extrusión de película soplada, tal como el descrito anteriormente. El Ejemplo Comparativo 1 se extruye en estado fundido a través de una boquilla circular anular. La masa fundida caliente emerge de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también extraen la película de la boquilla. El tubo se corta y se enrolla como una capa de una sola película sobre un rodillo. En la tabla 3 se recogen las propiedades de las Películas Comparativas y de las Películas de la Invención. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también extraen la película de la boquilla. Se corta el tubo y se enrolla como una capa de una sola película sobre un rodillo. En la tabla 2 se recogen las propiedades de la Película Comparativa 1.

Tabla 1: Datos de producción y de caracterización de la resina para la Resina de la Invención 1 y para el Ejemplo Comparativo 1-

Descripción	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo Comparativo 1
MI de la resina (g/10 minutos)	0,80	0,80
Densidad de la resina (g/cc)	0,917	0,917
Catalizador	HEC-3	HEC-3
Ti/40Mg	3	3
Al/Ti	1,5	3,5
Rx. Temp (°C)	175	190
M _{hc}	103.000	143.000
N _c	64.234	54.815
M _p	76.542	71.007
M _{hc} /M _p	1,35	2,01
M _c /M _p	0,84	0,77
Facción HD % - ATREF	10,6	15,4
<p>T_{hc}, temperatura más baja en el valle entre la fracción de copolímero y la fracción altamente cristalina</p> <p>M_v, peso molecular promedio en viscosidad del ATREF</p> <p>M_{hc}, M_v promedio para la fracción por encima de T_{hc} del ATREF</p> <p>M_c, M_v promedio de copolímero entre 60-90°C – ATREF</p> <p>M_p, M_v promedio de polímero en su totalidad del ATREF</p> <p>% fracción de HD, área bajo la curva por encima de T_{hc}</p>		

5 **Tabla 2: Propiedades de las películas hechas a partir de la Resina de la Invención 1 y del Ejemplo Comparativo 1.**

Descripción	Unidades	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo Comparativo 1
Espesor objetivo	mil	2	2
Dardo A	g	724	533
Brillo a 45°	N/A	91	70
Turbidez	%	5,6	10,6
Desgarro normalizado en MD	g/mil	477	469

ES 2 568 504 T3

Resina Comparativa 2: LLDPE a base de octeno hecho por un proceso en disolución y con catalizador Z-N. I₂ (190 °C. 2,16 kg): 1 g/10 min. Densidad: 0,920 g/cm³;

Resina Comparativa 3: LLDPE a base de octeno hecho por un proceso en disolución y con catalizador Z-N. I₂ (190 °C. 2,16 kg): 1 g/10 min. Densidad: 0,935 g/cm³;

- 5 Resina de la Invención 2: LLDPE a base de octeno hecho por un proceso en disolución y con catalizador Z-N modificado, como en la Resina de la Invención 1, I₂ (190 °C. 2,16 kg): 0,5 g/10 min. Densidad: 0,917 g/cm³;

- 10 Resina Comparativa 4: LLDPE a base de octeno con un I₂ global (190 °C, 2,16 kg) de 0,85 g/10 min. Y una densidad global de 0,918 g/cm³; el 41,4 % en peso de la Resina 4 tiene una densidad de 0,898 g/cm³ y un MI de 0,27 g/10 min, y el 58,6 % en peso de la Resina 4 tiene una densidad de 0,929 g/cm³ y un MI de 9,24 g/10 min; la Resina 4 se hace según lo mostrado en el Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.844.045 (Kolthammer, et al.);

- 15 Resina Comparativa 5: LLDPE a base de octeno hecho por un proceso en disolución con un reactor dual. I₂ (190 °C. 2,16 kg): 1,3 g/10 min. Densidad: 0,941 g/cm³. El polímero en el primer reactor es de 25,92 %, la densidad es 0,924 g/cm³ y el MI es de 0,65 g/10 min: el polímero en segundo reactor es de 74,08 %, la densidad es 0,947 g/cm³, y el MI es 5,45 g/10 min

Resina Comparativa 6: LLDPE a base de octeno hecho por un proceso en disolución y con catalizador Z-N. I₂ (190 °C. 2,16 kg): 1 g/10 min. Densidad: 0,925 g/cm³

Condición de fabricación:

Ejemplo Comparativo 6: película de 140 micras hecha a partir de 100 % de Resina Comparativa 6

- 20 Ejemplo Comparativo 2: película de 45 micras hecha a partir de 100 % de Resina de la Invención 1

Ejemplo Comparativo 3: película de 120 micras hecha a partir de Resina Comparativa 5/Resina Comparativa 2/Resina Comparativa 5 (relación de capas: 1/3/1)

Ejemplo Comparativo 4: película de 120 micras hecha a partir de Resina Comparativa 4/Resina Comparativa 5/Resina Comparativa 4 (relación de capas: 1/3/1)

- 25 Ejemplo Comparativo 5: película de 120 micras hecha a partir de Resina Comparativa 2/Resina Comparativa 3/Resina Comparativa 2 (relación de capas: 1/3/1)

Ejemplo de la invención 1: película de 120 micras hecha a partir de Resina de la Invención 1/Resina Comparativa 3/Resina de la Invención 1 (relación de capas: 1/3/1)

- 30 Ejemplo de la invención 2: Película de 120 micras hecha a partir de Resina de la Invención 2/Resina Comparativa 3/Resina de la Invención 2 (relación de capas: 1/3/1)

Todas las películas se hicieron en una línea de película soplada Reifenhäuser.

Temperatura de fusión: 220°C

Relación de soplado: 2,2/1

Ranura de la boquilla: 2,59mm

- 35 Tabla 3. Propiedades de los Ejemplos de la Invención y Comparativos

	Densidad (g/cm ³)	Turbidez	Módulo secante al 2 %, MPa (MD/CD)	Dardo (tipo B) g	Tracción (MD/CD) MPa
Ejemplo Comparativo 6 (140 micras)	0,925	39,8	253/303	168	48/43
Ejemplo Comparativo 2 (45 micras)	0,917	13,1	180/214	474	54/57
Ejemplo Comparativo 3 (120 micras)	0,933	28	349/398	139	48/48

ES 2 568 504 T3

	Densidad (g/cm ³)	Turbidez	Módulo secante al 2 %, MPa (MD/CD)	Dardo (tipo B) g	Tracción (MD/CD) MPa
Ejemplo Comparativo 4 (120 micras)	0,932	33,8	353/398	230	41/40
Ejemplo Comparativo 5 (120 micras)	0,929	23	293/362	144	47/45
Ejemplo Comparativo 1 (120 micras)	0,928	14	273/320	280	51/48
Ejemplo Comparativo 2 (120 micras)	0,928	14,4	219/269	546	48,4/45,4

*Nota: MD (del inglés machine direction)= dirección de la máquina; CD (del inglés cross direction)= dirección transversal;

1. El Ejemplo Comparativo 6 es la película para bolsa con base para sostenerse de pie de la industria del titular hecha con MDPE que sirve como punto de referencia.

El Ejemplo Comparativo 2 es la película mono capa hecha mediante 100 % del primer polímero en la estructura de la invención y sirvió como punto de referencia.

2. La densidad de las Películas Comparables 3, 4, 5 y de la Películas de la Invención 1, 2 se calcula a base de la densidad de la composición y al % en la película.

Los resultados de la Tabla 3 muestran que:

- 5 1. La Película de la Invención 1 tiene una mayor densidad (fracción altamente cristalina) y una rigidez comparable (módulo) a la Película Comparativa 1, pero tiene un 300 % menos de turbiedad y un 70 % de mejora en la resistencia al impacto por dardo.
2. La Película de la Invención 2 tiene una densidad ligeramente menor y una rigidez un 10 % menor que la Película Comparativa 1, pero tiene un 300 % menos de turbiedad y una resistencia al impacto por dardo 3,3 veces mayor.
- 10 3. La Película Comparable 2 se produce por el primer interpolímero puro como se reivindica, aunque tiene menor densidad global y menor módulo, pero con 45 micras de película, que es solamente un 27 % del espesor de las Películas de la Invención 1 y 2, pero su turbiedad está cerca de la correspondiente a la Película de la Invención de 120 micras.
- 15 4. Todas la Películas Comparativas 3, 4, 5 tienen una turbiedad significativamente menor que la de la Película Comparativa 1 aunque con una rigidez y densidad total de película mejoradas. Esto demuestra que la co-extrusión de MDPE y LLDPE puede reducir la turbiedad de la película y en consecuencia aumentar la transparencia de la película.
- 20 5. Todas las Películas Comparativas 3, 4, 5 tienen una turbiedad de significativamente mayor que la de la Película de la Invención, aunque su rigidez y densidad son sólo ligeramente mayores. Esto demuestra que la selección de la resina para el núcleo y para la capa de piel también es crítica para producir una película de alta claridad y de alta rigidez. Aplicando los primeros interpolímeros de LLDPE en la capa de la piel, que tienen un menor porcentaje de la fracción de alta densidad y alto MW (del inglés molecular weight) se proporciona la mejor película rígida de claridad con una mejorada resistencia al impacto por dardo.
- 25 6. Para las Películas Comparables 3, 4, 5 que tienen valores de rigidez y densidad comparables, la Película Comparable 5 tiene la menor turbiedad seguida de las Películas Comparativas 3, 4 que tienen mayor turbiedad. Las películas de co-extrusión hechas a partir de LLDPE y MDPE una alta MW HDF (del inglés molecular weight high density fraction - fracción de alta densidad y alto peso molecular) tienen una mayor claridad que las películas hechas a partir de LLDPE y MDPE con bajo MW HDF. Con la misma resina en la capa de la piel, la turbiedad del Ejemplo 3 es mayor que la del Ejemplo 5.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una película de múltiples capas que comprende al menos dos capas, en donde una primera capa comprende un primer interpolímero de etileno y al menos una alfa-olefina, en donde el primer interpolímero tiene una densidad de menos de 0,925 g/cm³, un M_v promedio y una temperatura de valle entre la fracción del copolímero y la fracción altamente cristalina, T_{hc}, de manera tal que el M_v promedio para la fracción por encima de la T_{hc} del ATREF dividido por el M_v promedio de todo el polímero a partir de ATREF (M_{hc}/M_p) es menor que 1,95, donde la definición y la determinación de la T_{hc} y del M_v por ATREF se definen según la descripción, y en donde el primer interpolímero tiene un CDBI de menos de un 60 %, calculado como se describe en la descripción, y en donde al menos la otra segunda capa consiste en un segundo interpolímero de etileno y opcionalmente al menos una alfa-olefina, en donde el segundo interpolímero tiene una densidad de 0,925 a 0,965 g/cm³.
- 10 **2.** La película de la reivindicación 1, en donde dicho primer interpolímero está heterogéneamente ramificado.
- 3.** La película de la reivindicación 1, en donde dicho primer interpolímero tiene un CDBI de menos de un 55 %.
- 4.** La película de la reivindicación 1, en donde dicho primer interpolímero tiene una M_{hc}/M_p de menos de 1,7.
- 15 **5.** La película de la reivindicación 1, en donde dicho segundo interpolímero tiene un MI medido según la norma ASTM D-1238, Condición 190 °C/2,16 kg, entre 0,1 a 10 g/10 minutos.
- 6.** La película de la reivindicación 1, en donde el segundo polímero es un polímero heterogéneo seleccionado de LLDPE y HDPE.
- 7.** La película de la reivindicación 1, que además comprende al menos otro polímero natural o sintético.
- 8.** La película de la reivindicación 7, donde el polímero sintético es polietileno de baja densidad.
- 20 **9.** La película de la reivindicación 1, en donde el primer interpolímero tiene un índice de fluidez medido según la norma ASTM D-1238, Condición 190 °C/2,16 kg, de 0,1 a 10 g/10 minutos.
- 10.** La película de la reivindicación 1, en donde el primer interpolímero tiene una densidad global menor de 0,922 g/cm³.
- 25 **11.** La película de la reivindicación 1, en donde el primer interpolímero comprende ramificaciones de cadena larga menor de 1 por cada 1.000 átomos de carbono.
- 12.** La película de la reivindicación 1, en donde dicho primer interpolímero tiene una distribución de pesos moleculares, M_w/M_n de menos de 5.
- 13.** Un artículo fabricado que comprende la película de la reivindicación 1.
- 30 **14.** La película de la reivindicación 1, en donde el primer interpolímero ha sido al menos parcialmente reticulado en al menos un 5 % en peso de gel, medido según la norma ASTM D-2765.
- 15.** La película de la reivindicación 1, en donde la película tiene un espesor de 120 μm y un Dardo (B) medido usando la norma ASTM D-1709 de al menos 250 gramos, una turbiedad porcentual medida según la norma ASTM D-1003 de menos de un 16 por ciento, y un módulo secante al 2 por ciento calculado por (MD+CD)/2 medido según la norma ASTM D882 de al menos 240 MPa.

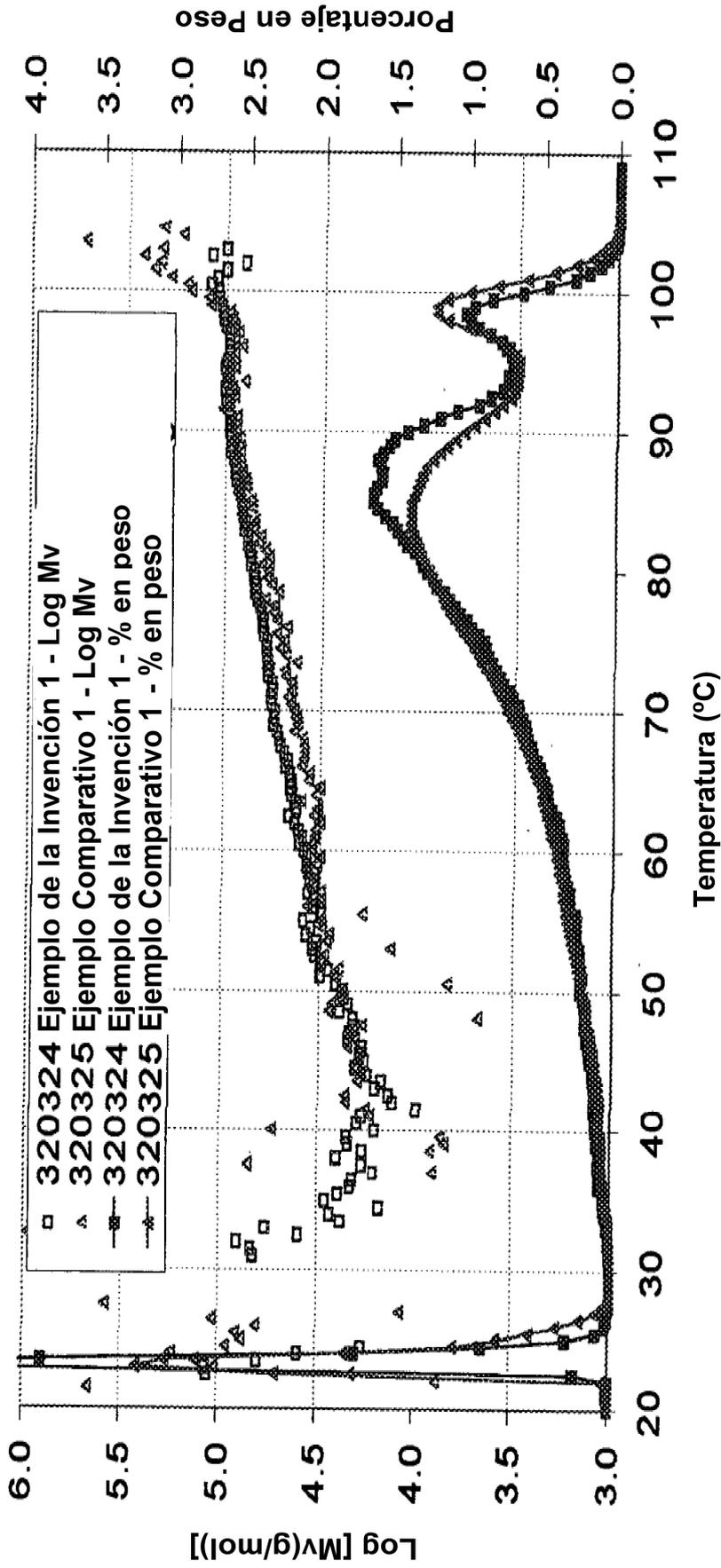


Figura 1. Distribución de Ramificación de Cadena Corta y Log M_v del ATREF para la Resina de la Invención 1 y el Ejemplo Comparativo 1.