

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 568**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2010** **E 10761115 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2621969**

54 Título: **Un interpolímero de etileno/alfa-olefina apropiado para su uso en aplicaciones de película retráctil, y artículos formados a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, TERESA P.;**  
**EFFLER, LAWRENCE J.;**  
**DEMIRORS, MEHMET;**  
**SERRAT, CRISTINA y**  
**HAZLITT, LONNIE G.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 581 568 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**

Un interpolímero de etileno/alfa-olefina apropiado para su uso en aplicaciones de película retráctil, y artículos formados a partir de la misma

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un interpolímero de etileno/alfa-olefina apropiado para su uso en aplicaciones de película retráctil, y artículos formados a partir de la misma.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Las resinas de interpolímero de etileno/alfa-olefina que pueden formar películas con propiedades ópticas mejoradas (turbidez, brillo y/o transparencia), propiedades de perforación, y retracción elevada (tensión de retracción o % de retracción libre) crean un valor elevado especialmente para las películas retráctiles, tales como películas retráctiles de comparación. Adicionalmente, un módulo elevado resulta ventajoso. Resulta difícil obtener un equilibrio de estas propiedades con una resina. Por ejemplo, se puede obtener una retracción elevada por medio de un peso molecular muy elevado. Este peso molecular elevado, no obstante, con frecuencia tiene como resultado propiedades ópticas pobres ya que los materiales de peso molecular muy elevado tienden a ser altamente elásticos y tras extrusión
- 15 generan una elevada rugosidad superficial sobre la película, lo que conduce a propiedades ópticas bajas. Otro ejemplo es que generalmente al aumentar el módulo aumenta la densidad. Cuando aumenta la densidad, no obstante, las propiedades de perforación generalmente disminuyen.

- 20 El documento WO 2007/061587 divulga un copolímero que comprende etileno interpolimerizado con una alfa-olefina, caracterizado por un intervalo de índice de fusión de 1,1 a 1,6 dg/min, una densidad de 0,913 a 0,921 g/cm<sup>3</sup> y una relación de índice en masa fundida de 7,0 a 7,7. El documento US 2004/0158011 divulga una composición polimérica que comprende un interpolímero de etileno, en la que la composición se caracteriza por tener un Mw/Mn ≤ 3,3, una relación de índice en masa fundida de 6,6 a 8,2 y una densidad de la composición menor de 0,945 g/cm<sup>3</sup>.

- 25 El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la presente invención proporciona buenas propiedades (tales como ópticas, perforación, retracción y módulo) sin que ninguna cualquiera de las propiedades se vea afectada de manera negativa.

**Compendio de la invención**

La presente invención proporciona un interpolímero de etileno/alfa-olefina apropiado para su uso en aplicaciones de película de retracción, y artículos formados a partir de la misma.

- 30 En una realización, la presente invención proporciona un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI de menos de 60 % y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, eluyendo desde 85 °C hasta 90 °C y de 90 °C a 95 °C, que comprende una relación de fracción en peso > 0,68 y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de 0,65, en el que la relación de fracción en peso del peso del polímero en cada fracción dividido entre el peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la relación del peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre
- 35 el peso molecular medio expresado en peso que eluye entre 95 °C y 100 °C, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

- 40 En otra realización alternativa, la presente invención además proporciona un proceso para preparar un interpolímero de etileno/alfa-olefina que comprende las etapas de poner en contacto el etileno con al menos una alfa-olefina bajo condiciones de polimerización apropiadas con una composición de catalizador de multi-constituyente para formar un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en la que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 60 % y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, que eluyen desde 85 °C hasta 90 °C y desde 90 °C hasta 95 °C, que comprenden una relación de fracción en peso > 0,68 y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de
- 45 0,65; en la que la relación de fracción en peso es la relación de peso de polímero en cada fracción dividido entre el peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la reacción del peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre el peso molecular medio expresado en peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

- 50 En una realización alternativa, la presente invención además proporciona una mezcla que comprende: menos de 100 por ciento en peso del interpolímero de etileno/alfa-olefina, como se ha descrito anteriormente, y más o igual de 10 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad (LDPE); por ejemplo, de 35 a 80 por ciento en peso de LDPE.

- 55 En una realización alternativa, la presente invención además proporciona una película que comprende un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 60 % y

en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, eluyendo de 85 °C a 90 °C y de 90 °C a 95 °C, que comprende una relación de fracción en peso  $> 0,68$  y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de 0,65; en el que la relación de fracción en peso del peso del polímero en cada fracción dividido entre el peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la relación del peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre el peso molecular medio expresado en peso que eluye entre 95 °C y 100 °C, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización alternativa, la presente invención además proporciona una película que comprende una mezcla que comprende: (a) menos de 100 por ciento en peso de un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 60 % y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, eluyendo de 85 °C a 90 °C y de 90 °C a 95 °C, comprendiendo una relación de fracción en peso de  $> 0,68$  y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de 0,65; en el que la relación de la fracción en peso es la relación de peso del polímero en cada fracción dividido entre el peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la relación del peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre el peso molecular medio del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>; y (b) igual o más de 10 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad (LDPE); por ejemplo, de 35 a 80 por ciento en peso de LDPE.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un  $M_v$  y una temperatura de valle entre la fracción de bajo contenido cristalino y la fracción de alto contenido cristalino,  $T_{hc}$ , de manera que el valor de  $M_v$  medio para una fracción anterior procedente de ATREF dividido entre el valor  $M_v$  medio de todo el interpolímero de etileno/alfa-olefina procedente de ATREF ( $M_{hc}/M_p$ ) es menor de 1,3.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción del misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 minutos.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina está homogéneamente ramificado.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero e etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 55 %.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene ramificaciones de cadena larga menores de 1 por cada 1000 átomos de C.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , menor de 5.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la película tiene una tensión de retracción MD mayor de 25 cN, una turbidez menor de un 10 %, y una perforación mayor de 151.300 kN/m<sup>2</sup> (170 pie-libra/pulgada<sup>3</sup>)

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la película tiene un brillo mayor de 65 % y un impacto de dardo mayor de 250 g.

5 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la composición de catalizador de multi-constituyente comprende el producto de reacción de:

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

10 (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburo representado por medio de la fórmula general  $R''R'Mg \cdot xAIR'3$  en la que cada  $R''$  y  $R'$  son grupos alquilo;

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

15 (B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula  $Tm(OR)y Xy-x$  en donde  $Tm$  es un metal de los Grupos IVB, VB, VIIB, VIIIB o VIII de la Tabla Periódica;  $R$  es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono;  $X$  es un haluro, junto con  $x$  e  $y$  que son números enteros y su suma es igual a 4, y

20 (C) una fuente de haluro adicional para proporcionar la relación de  $X:Mg$  en exceso deseada; en la que la fuente de haluro adicional puede ser un compuesto de organo haluro de metal del Grupo IIIA que incluye, por ejemplo, las representadas por la fórmula  $R'MX_z$ ; en la que  $M$  es un metal del Grupo IIIA de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo aluminio o boro; cada  $R'$  es de manera independiente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10, o en la alternativa, de 2 a 8 átomos de carbono;  $X$  es un átomo de halógeno, por ejemplo cloro;  $z$  e  $y$  tienen cada uno independientemente un valor de 1 a un valor igual a la valencia de  $M$ . Compuestos de organo haluro particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, dicloruro de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio; cloruro de dietilaluminio; dicloruro de isobutilaluminio; cloruro de diisobutilaluminio; dicloruro de octilaluminio; y combinaciones de 2 o más de ellos.

30 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que la suma de los pesos de las tres fracciones de polímero que eluye entre 85 °C y 100 °C es mayor de 60 % en peso de interpolímero de etileno/alfa-olefina.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina, un método de producción de la misma, y películas formadas a partir de la misma, de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, exceptuando que el  $M_w$  medio expresado en peso del interpolímero de etileno/alfa-olefina es mayor de 125.000 g/mol.

### Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es ejemplar; debe entenderse, no obstante, que la presente invención no está limitada a las configuraciones precisas e ilustraciones mostradas.

40 **Fig. 1** es un gráfico que ilustra los datos de viscosidad compleja por medio de espectroscopia mecánica dinámica frente a la frecuencia para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2;

**Fig. 2** es un gráfico que ilustra los datos de tangente delta por medio de espectroscopia mecánica dinámica frente a la frecuencia para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2;

45 **Fig. 3** es un gráfico que ilustra los datos por medio de espectroscopia mecánica dinámica del ángulo de fase vs módulo complejo (diagrama de Van-Gurp Palmén) para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2;

**Fig. 4** es un gráfico que ilustra los datos de resistencia en masa fundida a 190 °C para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2;

**Fig. 5** es un gráfico que ilustra los datos de GPC convencional para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2;

50 **Fig. 6** es un gráfico que ilustra la distribución de ramificación de cadena corta y los datos de  $\log M_v$  de ATREF para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2; y

**Fig. 7** es un gráfico que ilustra los datos de separación cruzada representados como la relación de  $M_w(T)/M_w(100\text{ }^\circ\text{C})$  vs Temperatura para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2.

## 5 Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un interpolímero de etileno/alfa-olefina apropiado para su uso en aplicaciones de película retráctil, y artículos formados a partir de la misma. El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene un CDBI menor de 60 %, y comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, que eluyen de 85 °C a 90 °C y de 90 °C a 95 °C, que comprenden una fracción en peso > 0,68 y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de 0,65; en el que la relación de fracción en peso de peso del polímero en cada fracción dividido entre el peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la relación de peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre el peso molecular medio expresado en peso del polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C. Además, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene una relación de índice en masa fundida baja ( $I_{10}/I_2$ ), y comprende menos material de peso molecular elevado en su fracción cristalina elevada, que puede medirse mediante la relación del peso molecular de viscosidad cristalina elevada dividido entre el peso molecular de viscosidad media de todo el interpolímero de etileno/alfa-olefina,  $M_{hc}/M_p$ . Los resultados de separación cruzada indican que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un peso molecular medio expresado en peso más uniforme para las fracciones que eluyen entre 85 °C y 100 °C. Esta uniformidad se expresa presentando el peso molecular de las fracciones de temperatura más baja (85 °C y 90 °C y 90 °C y 95 °C) en forma de relación de o relativa al peso molecular de la fracción de 95 °C y 100 °C, en la que la relación es mayor de 0,65.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene un  $M_v$  medio y una temperatura de valle entre la fracción de bajo contenido cristalino y la fracción de alto contenido cristalino,  $T_{hc}$ , de manera que  $M_v$  medio para una fracción por encima de  $T_{hc}$  procedente de ATREF dividido entre el  $M_v$  medio de todo el interpolímero de etileno/alfa-olefina procedente de ATREF ( $M_{hc}/M_p$ ) sea menor de 1:3; por ejemplo, menor de 1,25.

Los interpolímeros de etileno/alfa-olefina de la invención son polímeros de etileno relativamente inhomogéneos (o heterogéneos) que poseen ramificaciones de cadena corta y que se caracterizan por un índice de amplitud de distribución de composición relativamente bajo (CDBI). Es decir, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene un índice de distribución de comonomero (CDBI) dentro del intervalo de menos de 60 %, por ejemplo, dentro del intervalo de menos de 50 %, pero normalmente incluye una fracción de polímero (cristalino elevado) de alta densidad.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene una densidad dentro del intervalo desde 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo, dentro del intervalo de 0,923 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene un índice en masa fundida ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,01 a 5 g/10 minutos, por ejemplo, dentro del intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos o en la alternativa, dentro del intervalo de 0,2 a 2,5 g/10 minutos; o en la alternativa, dentro del intervalo de 0,4 a 2,5 g/10 minutos; o en la alternativa, dentro del intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 minutos.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene una relación de flujo en masa fundida ( $I_{10}/I_2$ ) dentro del intervalo de menos de 9, por ejemplo, dentro del intervalo de 5 a 9; o en la alternativa, dentro del intervalo de 5 a 8; o en la alternativa, dentro del intervalo de 5 a 7,5; o en la alternativa, dentro del intervalo de 6 a 9; o en la alternativa, dentro del intervalo de 6 a 8.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene un peso molecular ( $M_w$ ) dentro del intervalo de más de 120.000 g/mol, por ejemplo, dentro del intervalo de 120.000 a 250.000 g/mol.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) (medida de acuerdo con el método de GPC convencional) dentro del intervalo de menos de 4; por ejemplo, menos de 3,7; o dentro del intervalo de 2,5 a 3,7.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 20 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos desde menos de 18 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 10 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonomeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 1 a 20 por ciento en

peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 1 a 10 por ciento en peso de unidades procedentes de monómeros de  $\alpha$ -olefina.

5 El interpolímero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de 10 por ciento en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores individuales y subintervalos desde menos de 10 por ciento en moles se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 7 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 4 por ciento en moles de unidades procedentes de comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender menos de 3 por ciento en moles de unidades de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de la etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 0,5 a 10 por ciento en peso de unidades procedentes de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 0,5 a 3 por ciento en moles de unidades procedentes de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina.

15 Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden, por ejemplo, estar seleccionados entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octano; o en la alternativa, entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

20 El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 80 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno. Todos los valores individuales y los subintervalos desde al menos 80 por ciento en peso se incluyen en este documento y se describen en este documento; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 82 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 90 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 80 a 99 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 90 a 99 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno.

25 El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 90 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos desde al menos 90 por ciento en moles se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 93 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 96 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender al menos 97 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 90 a 99,5 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno; o en la alternativa, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede comprender de 97 a 99,5 por ciento en moles de unidades procedentes de etileno.

30 Se pueden emplear cualesquiera procesos de polimerización convencionales para producir los interpolímeros de etileno/alfa-olefina de la invención. Dichos procesos de polimerización convencionales incluyen, pero sin limitarse a, proceso de polimerización en disolución, proceso de polimerización en fase gas, proceso de polimerización en fase de suspensión y sus combinaciones, usando uno o más reactores convencionales por ejemplo, reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de fase gas de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie y/o cualquiera de sus combinaciones.

35 El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede, por ejemplo, producirse por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución usando uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y sus combinaciones.

40 En general, el proceso de polimerización en fase gas tiene lugar en uno o más reactores bien agitados tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos esféricos a una temperatura dentro del intervalo de 150 a 300 °C; por ejemplo, de 160 a 190 °C y presiones dentro del intervalo de 2,1 a 7 MPa (de 300 a 1000 psi); por ejemplo, de 2,8 a 5,25 MPa (de 400 a 750 psi). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está normalmente dentro del intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Se alimentan, de forma continua, etileno, disolvente, una composición de catalizador de multi-componente y opcionalmente uno o más comonómeros en el reactor. Las composiciones de catalizador de multi-componente a modo de ejemplo en estas realizaciones incluyen, por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta, como se describe en la presente memoria. Los disolventes ejemplares incluyen, pero sin limitarse a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas.

45 La mezcla resultante del interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención y el disolvente se retira posteriormente

del reactor y se aísla el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención. Se recupera normalmente el disolvente por medio de una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un tambor separador de líquidos y vapor, y posteriormente se recicla de nuevo al sistema de polimerización.

5 La baja temperatura del reactor es un requisito de la presente invención y es importante para facilitar el estrechamiento de la distribución de peso molecular. La temperatura del reactor de 175 °C, dio lugar a un producto con distribución estrecha de peso molecular sin reducir significativamente el rendimiento de producción (kg/h) (libras/h).

10 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención se puede preparar usando una composición de catalizador de multi-componente, como se describe en la presente memoria, apropiada para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina, por ejemplo 1-octeno, por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en un reactor de bucle de acuerdo con el siguiente procedimiento. Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico, por ejemplo ISOPAR E) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en un entorno de reacción. El hidrógeno se suministra como calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) se presuriza por medio de un compresor mecánico hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánico hasta una presión que esté por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Los componentes de catalizador individuales se diluyen en lotes de manera manual hasta unas concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y se presuriza hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa de presión manométrica (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas automatizados de control de válvulas por ordenador.

25 El reactor de polimerización en disolución continuo puede consistir en completamente líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, bucle. Es posible llevar a cabo el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador. La temperatura de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno se controla en cualquier punto entre 5 °C y 50 °C y normalmente 40 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero nuevo al reactor de polimerización está alineada para añadir comonómero al disolvente de reciclaje. La alimentación nueva total al reactor de polimerización se inyecta en el reactor, por ejemplo, en dos ubicaciones con volúmenes de reactor iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla normalmente con cada inyector, por ejemplo, recibiendo la mitad del flujo másico total de alimentación nueva total. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización, por ejemplo, a través de un dispositivo de entrada de inyección especialmente diseñado y se combinan para dar lugar a una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de la inyección en el reactor. La alimentación del componente de procatalizador se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un nivel objetivo especificado. El componente de cocatalizador se alimenta en base a relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente después de cada nueva ubicación de inyección nueva (ya sea de alimentación o de catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estática tales como elementos de mezcla estática de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isoterma a una temperatura especificada. Se puede proporcionar circulación alrededor del bucle de reactor por medio de una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) abandona el bucle del reactor y penetra en la zona en la que entra en contacto con un agente de desactivación y neutralización (normalmente estearato de calcio y el agua de hidratación que acompaña) para detener la reacción y neutralizar el ácido clorhídrico. Además, se pueden añadir diversos aditivos tales como anti-oxidantes en este punto. La corriente se mueve después hacia otro conjunto de elementos de mezcla estática tales como elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme los aditivos y el agente de inactivación del catalizador.

50 Tras la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para separación del polímero a partir de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. La corriente pasa a continuación a través de una válvula de control de rebaja de presión, que es responsable del mantenimiento de la presión del reactor en un valor objetivo especificado. La corriente penetra a continuación en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas en el que el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y monómero que no ha reaccionado y comonómero. Las impurezas se retiran de la fracción reciclada antes de entrar de nuevo en el reactor. La fracción fundida de polímero separada y desvolatilizada, por ejemplo, se bombea a través de una boquilla específicamente diseñada para la formación de pellas bajo el agua, se corta para dar lugar a pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Tras la validación de las propiedades iniciales del polímero, las pellas de polímero sólido se transfieren a dispositivos de almacenamiento.

Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización se pueden reciclar o destruir. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla al reactor tras pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede tener todavía co-monómero que no ha reaccionado ya que está fortificado con co-monómero nuevo antes de la re-entrada en el reactor. Este disolvente de reciclaje todavía puede tener parte de hidrógeno que se fortifica posteriormente con hidrógeno nuevo.

En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención se puede preparar usando un sistema de catalizador de multi-componentes, como se describe en la presente memoria, apropiado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina, por ejemplo, 1-octano, por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en dos reactores esféricos adiabáticos, unidos juntos en serie de acuerdo con el siguiente procedimiento. El monómero de etileno, co-monómero de 1-octeno, e hidrógeno se combinan con un disolvente, por ejemplo, un disolvente isoparafínico tal como ISOPAR E. Las impurezas tales como agua, dióxido de carbono, compuestos sulfurados se retiran de las corrientes de alimentación, y las corrientes de alimentación se enfrían hasta una temperatura dentro del intervalo de 5 °C a 60 °C, por ejemplo, de aproximadamente 13 °C, antes de entrar en el reactor. La mayoría, de un 85 a un 90 por ciento, de la reacción puede tener lugar en el primer reactor esférico. La mezcla se puede lograr haciendo circular la disolución de polímero/procatalizador/cocatalizador/disolvente/etileno/co-monómero/hidrógeno con uno o más agitadores equipados con paletas de mezcla. La alimentación (etileno/comonómero/disolvente/hidrógeno) puede, por ejemplo, penetrar en el reactor desde la parte inferior y el procatalizador/cocatalizador puede, por ejemplo, penetrar en el reactor por separado a partir de la corriente de alimentación y también a partir de la parte inferior. La temperatura del primer reactor está dentro del intervalo de 160 °C a 190 °C, por ejemplo, aproximadamente 175 °C, y la presión del reactor está dentro del intervalo de 2,8 MPa a 7 MPa (de 400 psi a 1000 psi), por ejemplo, aproximadamente 5,25 MPa (500 psi). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta hasta una temperatura dentro del intervalo de 175 °C a 210 °C, por ejemplo, aproximadamente 202 °C, con aproximadamente de un 10 a un 15 % del resto de la reacción teniendo lugar y sin adición de catalizador o monómeros adicionales. La relación molar de alimentación de procatalizador/co-catalizador Al/Ti se ajusta dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. El tiempo medio de residencia en el reactor está dentro del intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, aproximadamente 8 minutos por reactor esférico antes de la terminación del pos-reactor mediante un fluido específicamente diseñado al efecto. Una vez que la disolución de polímero abandona el reactor, el disolvente con monómero de etileno no convertido y el comonómero de 1-octeno se pueden retirar de la disolución de polímero por medio de un sistema de desvolatilizador de dos etapas, y después se puede reciclar. Las impurezas se pueden retirar de la corriente reciclada antes de entrar de nuevo en el reactor. La fracción fundida de polímero, por ejemplo, puede bombearse a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas bajo el agua. Las pellas se transfieren a tamices clasificadores para eliminar partículas de tamaños grandes o pequeños. Las pellas terminadas se transfieren a continuación a dispositivos de almacenamiento.

### 35 Catalizador de múltiples componentes

El sistema de catalizador de multi-componente incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un cocatalizador y un procatalizador que contiene magnesio y titanio. El procatalizador es un catalizador de Ziegler Natta que incluye un compuesto de titanio sobre un soporte de  $MgCl_2$ . El cocatalizador es un trietilo de aluminio. El procatalizador puede tener una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, por ejemplo, 3,0:40. Los componentes de procatalizador y cocatalizador pueden ponerse en contacto ya sea antes de penetrar en el reactor o ya dentro del 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 0,5:1 a 3:1.

La relación de Al/Ti baja es importante ya que facilita el estrechamiento de la distribución de peso molecular y la rebaja de la relación de flujo en masa fundida  $I_{10}/I_2$ . La composición de catalizador de multi-componente con una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, por ejemplo 3,0:40, una relación de Al/Ti dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1 dio lugar a un producto con una distribución estrecha de peso molecular, una relación baja de flujo en masa fundida  $I_{10}/I_2$  sin afectar de manera significativa a la estabilidad del reactor.

El sistema de catalizador de multi-componente incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un cocatalizador y procatalizador que contienen magnesio y titanio. 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.

El procatalizador comprende el producto de reacción de:

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

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

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

(B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula  $T_m(OR)_y X_{y-x}$  en donde  $T_m$  es un metal de los Grupos IVB, VB, VIIB, VIIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono; X es un haluro, junto con x e y que son números enteros y su suma es igual a 4, y

5 (C) una fuente de haluro adicional para proporcionar la relación de X:Mg en exceso deseada; en la que la fuente de haluro adicional puede ser un compuesto de organo haluro de metal del Grupo IIIA que incluye, por ejemplo, las representadas por la fórmula  $R'_z MX_2$ ; en la que M es un metal del Grupo IIIA de la Tabla Periódica de los Elementos, por ejemplo aluminio o boro; cada R' es de manera independiente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10, o en la alternativa, de 2 a 8 átomos de carbono; X es un átomo de halógeno, por ejemplo cloro; z e y tienen cada uno independientemente un valor de 1 a un valor  
10 igual a la valencia de M. Compuestos de organo haluro particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, dicloruro de aluminio, sesquicloruro de etilaluminio; cloruro de dietilaluminio; dicloruro de isobutilaluminio; cloruro de diisobutilaluminio; dicloruro de octilaluminio; y combinaciones de 2 o más de ellos.

15 Los compuestos de metal de transición particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de t-tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de circonio y sus mezclas.

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

Los anteriores componentes de procatalizador se combinan en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas como las mencionadas anteriormente.

25 Se prepara el siguiente producto de reacción pro-catalítico en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes de catalizador son tales que cuando los componentes esenciales del producto de reacción catalítico se combinan, la suspensión resultante es de 0,005 a 1,0 molar (moles/litro) con respecto a magnesio. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse, etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen  
30 de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales formados por hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno y naftas. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo están libres de cualesquiera compuestos de olefina y otras impurezas. Los diluyentes orgánicos inertes apropiados a modo de ejemplo tienen puntos de ebullición dentro del intervalo de -50 °C a 200 °C. La mezcla de componentes de procatalizador para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se  
35 prepara ventajosamente bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas dentro del intervalo de 10° C a 50° C; por ejemplo, de 20° C a 40° C, con la condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de manera que la temperatura de reacción no supere 35° 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.

40 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 en una relación molar basada en titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1; por ejemplo, en una relación molar dentro del intervalo de 0.5:1 a 3:1.

### Mezcla

45 El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención se puede mezclar con uno o más polímeros, por ejemplo, una composición de polietileno de baja densidad, para formar una mezcla. Dicha composición de polietileno de baja densidad puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,910 g/cm<sup>3</sup> a 0,940 g/cm<sup>3</sup>; por ejemplo, de 0,915 g/cm<sup>3</sup> a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y un índice en masa fundida ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,2 a 2 g/10 minutos. La mezcla puede tener una densidad dentro del intervalo de 0,910 g/cm<sup>3</sup> a 0,940 g/cm<sup>3</sup>; por  
50 ejemplo, de 0,915 g/cm<sup>3</sup> a 0,935 g/cm<sup>3</sup>, y un índice en masa fundida ( $I_2$ ) dentro del intervalo de 0,05 a 5 g/10 minutos; por ejemplo de 0,1 a 2 g/10 minutos.

El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención se puede mezclar con uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitarse a, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesado, estabilizadores UV y sus combinaciones. La mezcla de interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención con uno o más aditivos  
55 puede contener cualesquiera cantidades de aditivos. La mezcla del interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención y uno o más aditivos puede comprender de 0 a 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso del interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención y uno o más aditivos.

### Aplicación de Película

5 Durante la aplicación, el interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención o su mezcla con uno o más de otros polímeros, por ejemplo, LDPE, se puede usar para fabricar películas. Dichas películas pueden incluir, pero son limitarse a, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de comparación, películas retráctiles de moldeo, películas de ensilaje, películas de dispositivo de protección con estiramiento, sellantes, películas para bolsas de fondo plano, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas de revestimiento para pañales. Se pueden emplear diferentes métodos para fabricar dichas películas. Las técnicas de conversión apropiadas incluyen, pero sin limitarse, procesos de película soplada, procesos de película moldeada, procesos de bastidor de estirado, proceso de burbuja doble, tal como proceso de sellado y llenado de forma vertical u horizontal reticulada o no reticulada. Dichas técnicas se conocen bien en general. En una realización, la técnica de conversión incluye, pero sin limitarse a, el proceso de película soplada.

15 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden incluir al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una película de monocapa o multicapa preparada por medio de procesos de revestimiento por moldeo, soplado, calandrado o extrusión. El interpolímero de etileno/alfa-olefina de la invención o sus mezclas con uno o más de otros polímeros, por ejemplo LDPE, se puede usar en una diversidad de películas, incluyendo pero sin limitarse a, películas retráctiles con transparencia, películas retráctiles de comparación, películas de estirado por moldeo, películas de ensilaje, películas de dispositivo de protección con estiramiento, sellantes, películas para bolsas de fondo plano, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas de revestimiento para pañales.

20 Las películas de la invención tienen una tensión de retracción MD mayor de 25 cN, por ejemplo, de 15 cN a 40 cN; una turbidez menor de un 10 %, por ejemplo de 5 % a 15 %; y una perforación mayor de 151.300 KN/m<sup>2</sup> (170 pie-libra/pulgada<sup>3</sup>) por ejemplo, de 133.500 KN/m<sup>2</sup> (150 pie-libra/pulgada<sup>3</sup>) a 356,000 KN/m<sup>2</sup> (400 pie-libra/pulgada<sup>3</sup>).

### Ejemplos

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

#### 25 Producción de los Ejemplos de la Invención 1 y 2 y Ejemplo Comparativo 1

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico bajo el nombre comercial de ISOPAR E, que se encuentra comercialmente disponible en ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. Se suministra hidrógeno en cilindros presurizados como calidad de alta pureza y no se purifica de forma adicional. La alimentación de la corriente de alimentación de monómero al reactor (etileno) se presuriza por medio de un compresor mecánico hasta una presión que esté por encima de la presión de reacción, por ejemplo, de 5,25 MPa (750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) se presuriza por medio de una bomba de desplazamiento positivo mecánica hasta que la presión se encuentre por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa (750 psig). Los componentes de catalizador individuales se diluyen por lotes de forma manual hasta concentraciones de componentes especificadas con un disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizan hasta una presión que se encuentre por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 5,25 MPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de reacción se miden con medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas automatizados de control de válvulas por ordenador.

40 El reactor continuo de polimerización en disolución consiste en uno de completamente líquido, no adiabático, isoterma, circulante, de bucle. Es posible llevar a cabo el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador. La temperatura de alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno se controla en cualquier punto entre 5 °C y 50 °C y normalmente 40 °C, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero nuevo al reactor de polimerización está alineada para añadir comonómero al disolvente de reciclaje. La corriente de alimentación nueva total al reactor de polimerización se inyecta al reactor en dos ubicaciones con igual volumen de reactor entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla normalmente con cada mitad receptora de inyector del flujo másico total de alimentación nueva. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de un dispositivo de entrada de inyección especialmente diseñado y se combinan para dar lugar a una corriente mixta de alimentación de procatalizador/cocatalizador antes de la inyección al reactor. El componente de cocatalizador se alimenta en base a relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección de nueva (ya sea de alimentación o de catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isoterma a una temperatura especificada. Se proporciona circulación alrededor del bucle del reactor por medio de una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) abandona el bucle del reactor y penetra en la zona en la que entra en contacto con un agente de

desactivación y neutralización (normalmente estearato de calcio y el agua de hidratación que acompaña) para detener la reacción y neutralizar el ácido clorhídrico. Además, se pueden añadir diversos aditivos tales como anti-oxidantes en este punto. La corriente a continuación pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme los aditivos y el agente de inactivación del catalizador.

5 Tras la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. A continuación, la corriente pasa a través de una válvula de control de rebaja de presión (responsable del mantenimiento de la presión del reactor en un valor objetivo especificado). La corriente penetra a  
10 continuación en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas en el que el polímero se retira del disolvente, hidrógeno y monómero que no ha reaccionado y comonómero. Las impurezas se retiran de la corriente reciclada antes de entrar de nuevo en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pellas bajo el agua, se corta para dar lugar a pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Tras la validación de las propiedades iniciales  
15 del polímero, las pellas de polímero sólido se transfieren a dispositivos de almacenamiento.

Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización se pueden reciclar o destruir. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla al reactor tras pasar a través de lechos de purificación. El disolvente reciclado puede todavía tener co-monómero que no haya reaccionado ya que se fortifica con co-monómero nuevo antes de la re-entrada al reactor. El disolvente reciclado todavía puede tener parte de hidrógeno que se fortifica posteriormente con nuevo hidrógeno.  
20

Las Tablas 1-3 resumen las condiciones de polimerización del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de la Invención 1 y 2. Los aditivos usados en el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2 fueron 1250 ppm de estearato de calcio, 1000 ppm de Irgafos 168, 250 ppm de Irganox 1076 y 200 ppm de Irganox 1010.

25 **Tabla 1: Alimentaciones de reactor de proceso usadas para preparar el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2**

ALIMENTACIONES DE REACTOR	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Temperatura de Alimentación del Reactor Primario (°C)	40,1	40,1	39,9
Flujo Total de Disolvente del Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	638,7 (1.408)	638,7 (1.408)	645 (1.422)
Flujo de Etileno Nuevo en el Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	134,1 (295,6)	134,1 (295,7)	135,4 (298,5)
Flujo Total de Etileno en el Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	139,6 (307,7)	140 (308,5)	141,2 (311,2)
Tipo de Comonómero	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Flujo de Comonómero Nuevo en el Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	8,6 (18,9)	7,8 (17,1)	6,4 (14,1)
Flujo Total de Comonómero en el Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	51,6 (113,7)	46,4 (102,2)	39,1 (86,3)
Relación de Disolvente/Etileno de Alimentación en el Reactor Primario	4,76	4,76	4,76
Flujo de Hidrógeno Nuevo en el Reactor Primario (sccm)	1.938	2.615	2.801
% en moles de Hidrógeno en el Reactor Primario	0,101	0,136	0,144

**Tabla 2: Condiciones de reactor de proceso usadas para preparar el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2**

<u>CONDICIONES DE REACCIÓN</u>	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Temperatura de Control del Reactor Primario (°C)	175	175	175
Presión del Reactor Primario (MPa(Psig))	5,08 (725)	5,08 (725)	5,08 (725)
Salida de FTnIR del Reactor Primario [C2] (g/L)	8,9	8,9	8,9
log <sub>10</sub> Viscosidad del Reactor Primario (log(cP))	3,15	3,15	3,14
<i>Concentración</i> de Polímero en Reactor Primario (% en peso)	17,7	17,6	17,5
Coefficiente de Transferencia de Calor del Intercambiador del Reactor Primario (W/m <sup>2</sup> °C (BTU/(h pie <sup>2</sup> °F)))	68,1 (12)	62,5 (11)	62,5 (11)
Tiempo de Residencia en el Reactor Primario (h)	0,12	0,12	0,12
Conversión total de etileno por purga (% en peso)	92,0	92,0	92,0
Tasa de producción total (kg/h(libras/h))	137 (302)	136,5 (301)	136,5 (301)

**Tabla 3: Condiciones de catalizador usadas para preparar el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2 en los que TEA es tri-etil-aluminio.**

Catalizador	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Tipo de Catalizador del Reactor Primario	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Flujo de Catalizador del Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	0,57 (1,26)	0,4 (0,89)	0,41 (0,91)
Concentración en el Reactor Primario (ppm)	455	455	455
Eficiencia de Catalizador en Reactor Primario (M libras Poly/1b Zr)	0,526	0,745	0,726
Peso Molecular del Metal de Catalizador en el Reactor Primario (g/mol)	47,9	47,9	47,9
Relación Molar de Co-catalizador-1 en Reactor Primario	4,0	1,5	1,5
Tipo de Co-catalizador-1 en Reactor Primario	TEA	TEA	TEA
Flujo de Co-catalizador-1 en Reactor Primario (kg/h) ((libras/h))	0,62 (1,37)	0,16 (0,36)	0,17 (0,37)
Concentración de Co-Catalizador-1 en Reactor Primario (ppm)	4,000	4,000	4,000

**Caracterización del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2**

Las propiedades de caracterización del Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2 se presentan en la Tabla 4-14 y las Figuras 1-7.

5 **Tabla 4: Índice en masa fundida ( $I_2$ ) y relación de índice en masa fundida ( $I_{10}/I_2$ ) y densidad del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2**

Muestra	Índice en masa fundida $I_2$ a 190 °C (g/10min)	$I_{10}/I_2$	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Ejemplo Comparativo 1	0,54	9,32	0,9263
Ejemplo de la invención 1	0,53	7,12	0,9272
Ejemplo de la invención 2	0,56	6,91	0,9298

**Tabla 5: Datos DSC de temperatura en masa fundida ( $T_m$ ), calor de fusión, cristalinidad en porcentaje (% Crist.) y temperatura de cristalización ( $T_c$ ) del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de la Invención 1 y 2**

	$T_m$ (°C)	Calor de fusión (J/g)	% de Crist.	$T_c$ (°C)
Ejemplo Comparativo 1	123,0	159,0	24.675 (54,4)	109,3
Ejemplo de la invención 1	122,1	158,0	54,1	109,5
Ejemplo de la invención 2	122,9	162,0	55,5	110,5

10 **Tabla 6: Datos de viscosidad DSM del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de la Invención 1 y 2**

Frecuencia (rad/s)	Viscosidad (Pa-s)		
	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
0,10	14.704	12.689	12.096
0,16	14.288	12.407	11.815
0,25	13.762	12.003	11.453
0,40	13.110	11.512	10.993
0,63	12.353	10.920	10.448
1,00	11.535	10.248	9.823
1,58	10.583	9.502	9.125
2,51	9.595	8.685	8.360
3,98	8.620	7.820	7.548
6,31	7.576	6.927	6.705
10,00	6.545	6.031	5.852

ES 2 581 568 T3

	Viscosidad (Pa-s)		
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
15,85	5.533	5.149	5.009
25,12	4.611	4.315	4.209
39,81	3.771	3.566	3.467
63,10	3.020	2.860	2.800
100,00	2.377	2.260	2.217
[Viscosidad (0.1 rad/s)]/[Viscosidad(100 rad/s)]	6,19	5,61	5,46

**Tabla 7: Datos de tangente delta del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2**

	Tangente Delta		
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
0,10	8,89	9,96	10,18
0,16	7,20	8,10	8,29
0,25	5,92	6,65	6,82
0,40	4,92	5,50	5,65
0,63	4,13	4,58	4,71
1,00	3,50	3,85	3,96
1,58	2,99	3,26	3,35
2,51	2,57	2,78	2,85
3,98	2,23	2,39	2,44
6,31	1,94	2,06	2,10
10,00	1,70	1,79	1,82
15,85	1,49	1,56	1,59
25,12	1,32	1,36	1,39
39,81	1,17	1,19	1,22
63,10	1,04	1,05	1,07

ES 2 581 568 T3

	Tangente Delta		
Frecuencia (rad/s)	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
100,00	0,92	0,93	0,94

**Tabla 8: Módulo Complejo y datos de ángulo de fase del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de la Invención 1 y 2**

Ejemplo Comparativo 1		Ejemplo de la invención 1		Ejemplo de la invención 2	
G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase	G* (Pa)	Ángulo de fase
1,47E+03	83,59	1,27E+03	84,27	1,21E+03	84,39
2,26E+03	82,09	1,97E+03	82,96	1,87E+03	83,12
3,46E+03	80,41	3,02E+03	81,44	2,88E+03	81,65
5,22E+03	78,51	4,58E+03	79,69	4,38E+03	79,96
7,79E+03	76,40	6,89E+03	77,69	6,59E+03	78,02
1,15E+04	74,07	1,02E+04	75,45	9,82E+03	75,83
1,68E+04	71,51	1,51E+04	72,93	1,45E+04	73,37
2,41E+04	68,77	2,18E+04	70,21	2,10E+04	70,66
3,43E+04	65,81	3,11E+04	67,25	3,00E+04	67,73
4,78E+04	62,73	4,37E+04	64,08	4,23E+04	64,57
6,55E+04	59,51	6,03E+04	60,75	5,85E+04	61,25
8,77E+04	56,18	8,16E+04	57,27	7,94E+04	57,77
1,16E+05	52,82	1,08E+05	53,71	1,06E+05	54,20
1,50E+05	49,45	1,42E+05	49,89	1,38E+05	50,57
1,91E+05	46,08	1,80E+05	46,51	1,77E+05	46,93
2,38E+05	42,70	2,26E+05	42,90	2,22E+05	43,28

**5 Tabla 9: Datos de resistencia en masa fundida del Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2**

	Resistencia en masa fundida (cN) a 190 °C
Ejemplo Comparativo 1	5,1
Ejemplo de Invención II	4,4

	Resistencia en masa fundida (cN) a 190 °C
Ejemplo de la invención 2	1.950 (4,3)

**Tabla 10: Datos de GPC mediante GPC convencional de Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2**

	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)
Ejemplo Comparativo 1	143.800	36.090	3,98	438.300
Ejemplo de la invención 1	135.600	38.600	3,51	357.200
Ejemplo de la invención 2	133.800	38.950	3,44	349.900

- 5 Los datos de ATREF se resumen en la Tabla 11 y la Figura 6 para el Ejemplo Comparativo 1 y los Ejemplos de Invención 1 y 2. Los pesos moleculares calculados proceden de la fracción en peso,  $w_T$ , y la viscosidad intrínseca,  $[\eta]_T$ , medida a cada temperatura de elución,  $T$ , en el análisis ATREF. El peso molecular medio referido a viscosidad,  $M_{v,T}$ , se calcula a partir de la viscosidad intrínseca como se muestra a continuación:

$$M_{v,T} = ([\eta]_T / K)^{1/a}$$

- 10 En la que  $K = 4 \times 10^{-4}$  y  $a = 0,73$ .

Los pesos moleculares medios se calculan a continuación como se muestra a continuación:

$$M_{hc} = \frac{\sum_{T=T_{hc}}^{110} w_T \cdot M_{v,T}}{\sum_{T=T_{hc}}^{110} w_T}$$

$$M_{c-1} = \frac{\sum_{T=60}^{90} w_T \cdot M_{v,T}}{\sum_{T=60}^{90} w_T}$$

$$M_{c-2} = \frac{\sum_{T=75}^{90} w_T \cdot M_{v,T}}{\sum_{T=75}^{90} w_T}$$

15 
$$M_p = \frac{\sum_{T=20}^{110} w_T \cdot M_{v,T}}{\sum_{T=20}^{110} w_T}$$

Los diferentes intervalos de temperatura aplicados a cada media son  $T_{hc}$  de 110 °C para  $M_{hc}$ , de 60° a 90 °C para  $M_{c-1}$ , y de 75° a 90 °C para  $M_{c-2}$ , y de 20° a 110 °C para  $M_p$ .

**Tabla 11: Datos de caracterización y producto de resina que incluyen datos de ATREF para Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2**

Descripción	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Resina MI (I <sub>2</sub> ) (g/10 minutos)	0,54	0,53	0,56
Densidad de la resina (g/cc)	0,9263	0,9272	0,9298
Catalizador	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Ti/40Mg	3	3	3
Al/Ti	4	1,5	1,5

Descripción	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo de la invención 2
Temperatura del Reactor (°C)	175	175	175
M <sub>hc</sub>	131.800	127.600	123.700
K <sub>c-1</sub>	74.230	86.500	75.530
M <sub>c-2</sub>	79.710	87.100	78.580
M <sub>p</sub>	99.770	106.310	101.100
M <sub>hc</sub> /M <sub>p</sub>	1,32	1,20	1,22
M <sub>c-2</sub> /M <sub>p</sub>	0,80	0,82	0,78
Facción HD % - ATREF	30,2	28,9	33,8

M<sub>v</sub>, peso molecular promedio en viscosidad del ATREF  
M<sub>hc</sub>, M<sub>v</sub> promedio para la fracción por encima de T<sub>hc</sub> del ATREF  
M<sub>c-1</sub>, M<sub>v</sub> medio de copolímero entre 60 - 90 °C – ATREF  
M<sub>c-2</sub>, M<sub>v</sub> medio de copolímero entre 75 - 90 °C – ATREF  
M<sub>p</sub>, M<sub>v</sub> promedio de polímero en su totalidad del ATREF  
% fracción de HD, área bajo la curva por encima de T<sub>hc</sub>

5 Los resultados de separación cruzada se resumen en las Tablas 12-14 para el Ejemplo Comparativo 1 y Ejemplos de Invención 1 y 2. La separación cruzada muestra que los pesos moleculares medios expresados en peso para las fracciones de 90 °C y 95 °C de los Ejemplos 1 y 2 son relativamente más elevados que la fracción de 100 °C del Ejemplo Comparativo 1 como se muestra en la Figura 7.

**Tabla 12: Resultados de separación cruzada de avance para Ejemplo Comparativo 1. ND = no detectado (material recogido insuficiente para análisis posterior).**

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
1	30,0	0,7 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	35,0	0,2 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	40,0	0,2 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	45,0	0,4 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	22.680 (50,0)	0,5 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	55,0	0,9 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	60,0	1,5 %	ND	73.038	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ES 2 581 568 T3

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
8	29.483 (65,0)	2,2 %	21.126	78.530	233.998	3,72	ND	ND	ND	ND
9	70,0	3,7 %	27.515	101.975	329.411	3,71	359.090	828.070	3,52	89.681
10	75,0	6,0 %	34.603	113.242	346.046	3,27	321.724	687.653	2,84	102.713
11	80,0	10,5 %	44.102	129.876	354.231	2,94	315.090	627.933	2,43	114.643
12	85,0	13,8 %	56.002	153.733	395.567	2,75	380.374	843.544	2,47	135.509
13	90,0	11,2 %	62.056	160.346	403.728	2,58	399.812	908.159	2,49	141.977
14	95,0	30,9 %	74.040	168.451	379.318	2,28	378.051	851.155	2,24	152.071
15	100,0	16,7 %	109.809	249.221	621.081	2,27	568.030	1.158.681	2,28	228.252
16	105,0	0,7 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Tabla 13: Resultados de separación cruzada de avance para Ejemplo de Invención 1. ND = no detectable (material recogido insuficiente para análisis posterior).**

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
1	30,0	0,5 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	35,0	0,1 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	40,0	0,3 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	45,0	0,3 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	22.680 (50,0)	0,4 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	55,0	0,7 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	60,0	1,1 %	ND	61.480	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	29.483 (65,0)	1,8 %	ND	78.548	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	70,0	2,9 %	24.941	86.405	257.398	3,46	245.223	ND	2,84	86.351
10	75,0	5,1 %	30.030	99.903	284.719	3,33	321.104	907.886	3,21	101.122
11	80,0	9,1 %	41.538	122.096	313.606	2,94	310.237	685.612	2,54	118.309

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
12	85,0	15,4 %	55.956	146.314	339.927	2,61	344.450	748.060	2,35	131.867
13	90,0	16,2 %	62.114	150.443	340.362	2,42	360.793	804.298	2,40	156.557
14	95,0	27,9 %	68.710	156.289	358.899	2,27	355.351	803.247	2,27	162.738
15	100,0	16,6 %	96.322	215.975	501.356	2,24	525.454	1.179.049	2,43	196.562
16	105,0	1,6 %	ND	294.077	ND	ND	685.876	1.435.396	2,33	259.457

**Tabla 14: Resultados de separación cruzada de avance para Ejemplo de Invención 2. ND = no detectable (material recogido insuficiente para análisis posterior).**

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
1	30,0	0,3 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	35,0	0,1 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	40,0	0,1 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	45,0	0,1 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	22.680 (50,0)	0,3 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	55,0	0,4 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
7	60,0	0,8 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	29.483 (65,0)	1,2 %	ND	77.600	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9	70,0	2,2 %	22.180	79.911	234.554	3,60	234.298	ND	2,93	79.484
10	75,0	3,9 %	28.729	97.371	319.052	3,39	306.996	650.620	3,15	83.091
11	80,0	7,6 %	38.305	117.328	343.057	3,06	308.319	666.154	2,63	97.938
12	85,0	12,5 %	51.946	140.315	350.823	2,70	332.522	768.505	2,37	117.830
13	90,0	15,3 %	65.132	157.517	364.969	2,42	377.956	848.888	2,40	137.212
14	95,0	37,0 %	74.450	163.685	376.179	2,20	368.083	874.065	2,25	143.852
15	100,0	17,2 %	109.025	237.391	571.284	2,18	557.810	1.220.640	2,35	213.803

Producto	Temp. (°C)	Porcentaje	GPC				GPC-LS			
			Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)	Mz+1 (g/mol)	Mz/Mp	Mw Abs (g/mol)
16	105,0	1,2 %	ND	455.943	ND	ND	924.591	ND	2,03	207.063

**Películas de Invención 1-4 y Películas Comparativas 1-2**

5 Se prepararon películas sobre una boquilla de 15,24 cm (6 pulgadas) con un husillo de tipo densidad lineal baja (LLDPE). Durante la fabricación de la película, no se usa enfriamiento de burbuja interna. Se añadió un coadyuvante de procesamiento de polímero (PPA) a todos los componentes de resina antes de preparar las películas. Se añade PPA como 1,5 % de un lote maestro de PPA denominado CKAC-19 preparado por Ingenica Polymers, que contenía 8 % de Dynamar FX-5920A en un vehículo de PE.

La Película de Invención 1 comprende un interpolímero de etileno/alfa-olefina del Ejemplo de Invención 1.

La Película de Invención 2 comprende un interpolímero de etileno/alfa-olefina del Ejemplo de Invención 2.

10 La Película de Invención 3 comprende una mezcla que comprende 65 por ciento en peso de un interpolímero de etileno/alfa-olefina del Ejemplo de Invención 1 y 35 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad y alta presión, Dow polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE) LDPE 132I (0,25 MI, 0,921 g/cm<sup>3</sup>).

15 La Película de Invención 4 comprende una mezcla que comprende 65 por ciento en peso de un interpolímero de etileno/alfa-olefina del Ejemplo de Invención 2 y 35 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad y alta presión, Dow polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE) LDPE 132I (0,25 MI, 0,921 g/cm<sup>3</sup>).

La Película Comparativa 1 comprende el polímero de etileno del Ejemplo Comparativo 1.

La Película Comparativa 2 comprende una mezcla que comprende 65 por ciento en peso del polímero del Ejemplo Comparativo 1 y 35 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad y alta presión, Dow polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE) LDPE 132I (0,25 MI, 0,921 g/cm<sup>3</sup>).

20 Los parámetros generales de película soplada usados para producir la Película de Invención 1-4 y las Películas Comparativas 1-2 se muestran en la Tabla 15. Las temperaturas de la Tabla 15 muestran las temperaturas más próximas a la tolva de pellas (Barril 1) y en orden creciente a medida que el polímero se somete a extrusión a través de la boquilla (boquilla superior). Las propiedades de película se presentan en la Tabla 16-17.

25 **Tabla 15: Parámetros de proceso de película soplada para producir Películas de Invención 1-4 y Películas Comparativas 1-2**

Parámetro	Valor
Relación de soplado (BUR)	2,5
Rendimiento (kg/h) ((1b/h))	54,4 (120)
Espesor de película (µm) ((milésima de pulgada))	57,2 (2,25)
Separación de la boquilla (µm) ((milésima de pulgada))	1778 (70)
Aplanamiento (cm) ((pulgadas))	59,7 (23,5)
Temperatura del Aire (°C) ((°F))	7,2 (45)
Perfil de Temperaturas (°C) ((°F))	
Barril 1	350
Barril 2	425

## ES 2 581 568 T3

Parámetro	Valor
Barril 3	360
Barril 4	360
Barril 5	360
Tamiz	420
Adaptador	420
Rotador	420
Boquilla Inferior	420
Boquilla Superior	420

**Tabla 16: Propiedades de película de la Película Comparativa 1 y Película de Invención 1-2**

Muestra	Tensión de Retracción MD (MPa)((Psi))	Tensión de Retracción CD (MPa)((Psi))	Retracción MD 150 °C (%)	Retracción CD 150 °C (%)	Turbidez (%)	Turbidez Interna (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (KN/m <sup>2</sup> )(pie-libra/pulgada <sup>3</sup> )	Dardo A (g)	Desgarr o Elmendo rf MD (g)	Desgarr o Elmendo rf CD (g)	Módulo Secante 2 %(MPa)(Psi i))	Módulo Secante MD 2 %(MPa)(Psi i))	Módulo Secante CD 2 %(MPa)(Psi i))
Película Comparativa 1	0,025 (3,6)	0,0049 (0,7)	58,7	-0,4	11,1	5,2	63,6	98,8	197,580 (222)	358	836	1.125	270,6 (38.661)	303,4 (44.054)	
Película de Invención 1	0,011 (1,5)	0,0049 (0,7)	48,8	4,5	8,1	2,177 (4,8)	72,4	99,4	268,780 (302)	412	802	1.052	265,1 (37.870)	301, (43.119)	8
Película de Invención 2	0,029 (4,2)	0,0035 (0,5)	58,7	4,5	7,6	4,4	71,5	99,4	252,760 (284)	265	524	876	285,4 (40.776)	330,5 (47.218)	

**Tabla 17: Propiedades de película de la Película Comparativa 2 y Película de Invención 3-4**

Muestra	Tensión de Retracción MD(MPa)(Psi))	Tensión de Retracción CD (MPa)(Psi))	Retracción MD 150 °C (%)	Retracción libre CD 150 °C (%)	Turbidez (%)	Turbidez Interna (%)	Turbidez Turbidez (%)	Brillo a 45 grados (%)	Transparencia (%)	Perforación (KN/m <sup>2</sup> )(pi e-libra/cm <sup>3</sup> )	Dardo A (g)	Desgarr o Elimendo rf MD (g)	Desgarr o Elimendo rf CD (g)	Módulo Secante 2 %(Mpa)(Psi i))	Módulo Secante CD 2 %(MPa)(Psi i))
Película Comparati va 2	0,25 (35,1)	0,0042 (0,6)	82,3	10,4	7,1	3,3	69,8	97,0	164.650 (185)	184	215	1.611	245,2 (35.027)	291,9 (41.704)	
Película de Invención 3	0,22 (30,8)	0,0049 (0,7)	81,3	10,4	6,9	2,8	69,3	96,7	173.550 (195)	253	276	1.690	248,3 (35.472)	288,1 (41.158)	
Película de Invención 4	0,20 (28,2)	0,0049 (0,7)	82,3	7,5	7,6	2,9	67,6	96,4	158.420 (178)	193	186	1.600	273,0 (39.005)	317,5 (45.355)	

## Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

### Densidad

- 5 La densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) 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

El índice de fusión, o  $I_2$ , se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg, y se presenta en gramos eluidos por 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.

### 15 Índice de Amplitud de Distribución de Comonomero (CDBI)

- 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. Se puede calcular de manera conveniente el valor de CDBI de poliolefinas a partir de los datos obtenidos con técnicas conocidas en la técnica ("TREF") como se describe, por ejemplo, por parte de 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, OH, 107-119 (Oct. 1-2, 1985); o en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.798.081 (Hazlitt, 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 preferentemente, la distribución de comonomero del polímero viene determinada usando análisis de RMN  $^{13}\text{C}$  de acuerdo con las técnicas descritas, por ejemplo, en el documento U.S. 5.292.845 (Kawasaki, et al.) y por J. c. Randall en *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201-317.

### Presencia de Ramificación de Cadena Larga

- 30 La presencia de ramificación de cadena larga se puede determinar en los homopolímeros de etileno usando la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  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 permeabilidad 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 permeabilidad 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 ha documentado bien en la bibliografía. 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.

### Cristalinidad por DSC

- 45 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.
- 50 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 -44 °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 la temperatura de fusión máxima ( $T_m$ ), la temperatura máxima de cristalización ( $T_c$ ), calor de fusión ( $H_f$ ) (en Julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno usando:

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

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

Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC)

Para las mediciones de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el sistema cromatográfico consistió en un Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y carrusel se operaron a 140 °C. Se usaron tres columnas de 10- $\mu$ m Mixed-B de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente usado para preparar las muestras contenía 200 ppm del hidroxitolueno butilado de antioxidante (BHT). Se prepararon las muestras agitando ligeramente durante 4 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado fue de 100 microlitros y el caudal fue de 1,0 ml/min. Se llevó a cabo la calibración de la columna de GPC con patrones de poliestireno de distribución estrecha de peso molecular adquiridos en Polymer Laboratories. Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando el método de Williams y Ward:

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

en el que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual 1,0. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se llevaron a cabo usando un soporte lógico Viscotek versión 3,0. Williams, T., y I.M. Ward, "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 621 (1968).

#### Separación por Elución con Elevación de la Temperatura Analítica (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, I. 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. A continuación 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 tasa 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 SCDB 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. Esta es la temperatura mínima en este valle. % de fracción de alta densidad (HD) es el área bajo la curva anterior.  $M_v$  es el peso molecular medio en viscosidad de 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.

#### Contenido de comonomero mediante RMN C13

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.

#### Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

Se moldearon por compresión resinas para dar lugar a placas circulares de 3 mm de espesor x 2,54 (1 pulgada) a 177 °C (350 °F) durante 5 minutos a 10,5 mPa (1500 psi) de presión en aire. La muestra se saca a continuación de la prensa y se coloca en el contador para el enfriamiento.

La desviación de frecuencia a temperatura constante se lleva a cabo usando Instrumentos TA "Sistema Avanzado de Expansión Reométrica" (ARES) equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo purga de nitrógeno. La muestra se coloca sobre la placa y se permite la fusión durante cinco minutos a 190 °C. Las placas se cierran a continuación hasta 2 mm, la muestra se adapta, y a continuación se comienza el ensayo. El método tiene una generación de retardo adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se llevaron a cabo a 190 °C sobre un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de tensión es de 10%. Se analiza la respuesta de tensión en términos de amplitud y fase, a partir de la cual se calculan el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdida ( $G''$ ), módulo complejo ( $G^*$ ), viscosidad dinámica  $\eta^*$  y  $\tan(\delta)$  o tan delta.

10

### Resistencia en masa fundida

La resistencia en masa fundida se mide a 190 °C usando un Göettfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC), alimentado en masa fundida con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000 equipado con un ángulo de entrada llano (180 grados) de longitud de 30 mm y diámetro de 2 mm. Las pellas se alimentan en el barril (L= 300 mm, Diámetro = 12 mm), se comprimen y se permite la fusión durante 10 minutos antes de proceder a la extrusión a una velocidad constante de pistón de 0,265 mm/s, que corresponde a una tasa de cizalladura en pared de  $38,2 \text{ s}^{-1}$  a un diámetro de boquilla concreto. La fracción sometida a extrusión pasa a través de las ruedas del Rheotens ubicado a 100 mm por debajo de la salida de boquilla y se tira de las ruedas hacia abajo a una tasa de aceleración de  $2,4 \text{ mm/s}^2$ . La fuerza (en cN) ejercida sobre las ruedas se registra como función de la velocidad de las ruedas (en mm/s). La resistencia a la fusión se indica como la fuerza de meseta (cN) antes de que se rompa la hebra.

20

### Separación cruzada: Separación por Elución con Elevación de Temperatura (TREF) seguido de GPC

El experimento se lleva a cabo con un instrumento construido de acuerdo con Gillespies y Li Pi Shan et al. (Aparato para Método de Caracterización de Polímeros, Documento WO2006081116). La velocidad de adquisición de datos es un punto de datos/segundo.

### 25 Columna TREF

Las columnas TREF se construyen a partir de un tubo de acero inoxidable 316 de 0,32cm x 0,22cm (1/8 pulgada x 0,085 pulgada) lavado con acetona. El tubo se corta a una longitud de 106,7 cm (42 pulgadas) y se rellena con una mezcla seca de (60:40 volumen: volumen) de alambre cortado de acero inoxidable 316 de 0,028 pulgadas de diámetro (Pellet Inc., North Tonawanda, NY) y perlas de vidrio de calidad técnica esféricas de tamaño de malla 30-40. Esta combinación de longitud de columna y material de relleno tiene como resultado un volumen intersticial de aproximadamente 1,75 ml. Los extremos de columna TREF se tapan con ajustes de terminación de columna de HPLC microbore Valco equipados con un tamiz de acero inoxidable de 10  $\mu\text{m}$ . Estos extremos de columna proporcionan columnas TREF con una conexión directa a la tubería del instrumento de separación cruzada dentro del horno TREF. Las columnas TREF se enrollan, se equipan con un detector de temperatura de resistencia (RTD), sensor de temperatura y se envuelven con cinta de aislamiento de vidrio antes de la instalación. Durante la instalación, se requiere precaución adicional para nivelar la colocación de la columna TREF con el horno a fin de garantizar una uniformidad térmica apropiada dentro de la columna. Se proporciona aire enfriado a 40 l/minuto a los hornos de TREF por medio de un enfriador cuya temperatura de baño es de 2 °C.

30

35

### Calibración de la temperatura de columna TREF

Se ajustan las temperaturas de elución presentadas a partir de la columna TREF con la tasa de calentamiento usada en el intervalo de temperaturas de 110 °C a 30 °C, de manera que las composiciones observadas frente a las temperaturas de elución estén de acuerdo con las presentadas con anterioridad (L. Wild, R.T. Ryle et al., J. Polymer Science Polymer Physics Edition 20, 441-455(1982)).

40

### Preparación de Muestra

Se preparan las muestras en forma de disoluciones de 4 mg/ml en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contienen 180 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) y se purga el disolvente con nitrógeno. Se añade una pequeña cantidad de decano en forma de marcador de caudal a la disolución de muestra para la validación por elución de GPC. La disolución de las muestras se completa por medio de agitación suave a 145 °C durante cuatro horas.

45

### Introducción de la Muestra

Se inyectan las muestras por medio de una línea de transferencia en un inyector de bucle fijo (bucle de inyección de 500  $\mu\text{l}$ ) directamente sobre la columna de TREF a 145 °C.

50

### Perfil de Temperatura de la columna de TREF

Una vez que se ha inyectado la muestra sobre la columna TREF, se saca la columna "fuera de línea" y se deja enfriar. El perfil de temperatura de la columna de TREF es el siguiente: enfriamiento de 145 °C a 110 °C a 2,19 °C/min, enfriamiento de 110 °C a 30 °C a 0,110 °C/min y equilibrio térmico a 30 °C durante 16 minutos. Durante la elución, la columna se coloca de nuevo "en línea" con el mecanismo de flujo con una tasa de elución de bomba de 0,9 ml/minuto durante 10 minutos. La velocidad de calentamiento es de 0,119 °C/min de 30 °C a 110 °C.

### Elución a partir de la columna TREF

Se recogen 16 fracciones desde 30 °C hasta 110 °C en incrementos de 5 °C por fracción. Cada fracción se inyecta para análisis por GPC. Cada una de las 16 fracciones se inyecta directamente a partir de la columna TREF durante un período de 1,0 minutos sobre la configuración de columna de GPC. El eluyente se equilibra a la misma temperatura que la columna TREF durante la elución mediante el uso de una bobina de pre-equilibrio de temperatura (Gillespie and Li Pi Shan et al., Aparato para el Método de Caracterización de Polímeros, Documento WO2006081116). La elución de TREF se lleva a cabo lavando la columna de TREF a 0,9 ml/min durante 1,0 minutos. La primera fracción, Fracción (30 °C) representa la cantidad de material que permanece soluble en TCB a 30 °C. Fracción (35 °C), Fracción (40 °C), Fracción (45 °C), Fracción (50 °C), Fracción (55 °C), Fracción (60 °C), Fracción (65 °C), Fracción (70 °C), Fracción (75 °C), Fracción (80 °C), Fracción (85 °C), Fracción (90 °C), Fracción (95 °C), Fracción (100 °C), y Fracción (105 °C) representan la cantidad de material que eluye a partir de la columna TREF con un intervalo de temperaturas de 30,01 a 35 °C, de 35,01 a 40 °C, de 40,01 a 45 °C, de 45,01 a 50 °C, de 50,01 a 55 °C, de 55,01 a 60 °C, de 60,01 a 65 °C, de 65,01 a 70 °C, de 70,01 a 75 °C, de 75,01 a 80 °C, de 80,01 a 85 °C, de 85,01 a 90 °C, de 90,01 a 95 °C, de 95,01 a 100 °C y de 100,01 a 105 °C, respectivamente.

### Parámetros GPC

El instrumento de separación cruzada está equipado con una columna de protección de 20 μm y cuatro columnas Mixed A-LS 20 (Varian Inc., anteriormente Polymer Labs) y el detector IR-4 de PolymerChar (España) es el detector de concentración. La configuración de columna GPC se calibra haciendo pasar veintidós patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha. El peso molecular (PM) de los patrones varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los patrones están presentes en mezclas de 6 "cócteles". Cada mezcla de patrones ("cóctel" tiene al menos una década de separación entre los peso moleculares individuales. Los patrones se adquieren en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se preparan los patrones de poliestireno a 0,005 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores de 1.000.000 g/mol y de 0,001 g en 20 ml de disolvente para pesos moleculares menores de 1.000.000 g/mol'. Los patrones de poliestireno se disuelven a 145 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones se procesan primero y en el orden decreciente del componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Se genera una calibración de peso molecular logarítmico usando un ajuste polinómico de cuarto orden como función del volumen de elución. Se convierten los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968):

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

donde M es el peso molecular, A presenta un valor de 0,40 y B es igual a 1,0.

La cuenta de placas para las cuatro columnas Mixed A-LS 20 requiere un valor que sea al menos 19.000 mediante el uso de un volumen de inyección de 200 μl de una solución de 0,5 mg/ml de Eicosano en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) llevando a cabo la derivación de la columna de TREF. La cuenta de placas se calcula a partir de la anchura del volumen de retención de pico (RV<sub>pk max</sub>) y volumen de retención (RV) a la mitad de altura (50 % del pico cromatográfico) para obtener una medición del número de placas teóricas en la columna por medio del uso de la siguiente ecuación (Striegel and Yau et al., "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", Wiley, 2009, Page 86):

$$\text{Cuenta de Placas} = 5,54 * \left[ \frac{RV_{\text{pico max}}}{(RV_{\text{Trasero 50 \% pico ht}} - RV_{\text{Frontal 50 \% pico ht}})} \right]^2$$

### 45 Análisis de MWD para Cada Fracción

La distribución de peso molecular (MWD) de cada fracción se calcula a partir del cromatograma GPC integrado para obtener el peso molecular medio expresado en peso de cada fracción, MW (Temperatura).

El establecimiento del límite de integración superior (extremo de peso molecular elevado) se basa en la diferencia visible entre el aumento de pico a partir de la línea base. El establecimiento del límite de integración inferior (extremo de bajo peso molecular) se aprecia como la vuelta a la línea base o el punto de volumen de elución del patrón de poliestireno de peso molecular estrecho de peso molecular de 3250 (cualquiera se produzca primero).

El nivel de ruido blanco del detector IR-4 se calcula a partir del detector IR-4 tras analizar el cromatograma GPC antes del límite de integración superior (antes de la elución del polímero). La respuesta del detector a cada tiempo de adquisición con contribución de las cadenas poliméricas se corrige en primer lugar para la corrección de línea base con el fin de obtener una señal con sustracción de línea base (IR(RV), RV es el volumen de elución del cromatograma GPC). La respuesta de IR-4 con corrección de línea base se corrige de forma adicional para ruido blanco: Se usa IR(RV) en el cálculo GPC únicamente si IR(RV) es mayor que el valor de ruido blanco. En este trabajo, un ruido blanco normal para IR se determina que es 0,35 mV mientras que la altura de pico de todo el polímero (inyección directa GPC de 0,50 mg sobre la columna GPC con derivación de la columna TREF) en mV es normalmente de alrededor de 240 para un polímero de poliolefina (polietileno de alta densidad, polidispersidad  $M_w/M_n$  aproximadamente 2,6). Se debe mantener precaución para proporcionar una relación de señal con respecto a ruido (la altura de pico de la inyección de polímero competo con respecto a ruido blanco) de al menos 500 a 1,0 mg/ml, volumen de inyección de 500  $\mu$ l, para un polímero de poliolefina (polietileno de alta densidad, polidispersidad  $M_w/M_n$  aproximadamente 2,6).

El área de cada cromatograma de GPC individual corresponde a la cantidad de material poliolefínico eluído a partir de la fracción de TREF. El porcentaje en peso de la fracción de TREF a un intervalo de temperatura especificado de la Fracción, % en peso (Temperatura), se calcula como el área del cromatograma GPC individual dividido entre la suma de las áreas de los 16 cromatogramas GPC individuales. Los cálculos de distribución de peso molecular GPC ( $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$ ) se llevan a cabo en cada cromatograma y se presentan únicamente si el porcentaje en peso de la fracción TREF es mayor que 1,0 % en peso. El peso molecular medio expresado en peso GPC,  $M_w$ , se presenta como PM (Temperatura) de cada cromatograma.

El % en peso (30 °C) representa la cantidad de material que eluye a partir de la columna TREF a 30 °C durante el proceso de elución de TREF. Los % en peso (35 °C), % en peso (40 °C), % en peso (45 °C), % en peso (50 °C), % en peso (55 °C), % en peso (60 °C), % en peso (65 °C), % en peso (70 °C), % en peso (75 °C), % en peso (80 °C), % en peso (85 °C), % en peso (90 °C), % en peso (95 °C), % en peso (100 °C) y % en peso (105 °C) representan la cantidad de material que eluye a partir de la columna TREF con un intervalo de temperatura de 30,01 °C a 35 °C, de 35,01 °C a 40 °C, de 40,01 a 45 °C, de 45,01 °C a 50 °C, de 50,01 °C a 55 °C, de 55,01 °C a 60 °C, de 60,01 °C a 65 °C, de 65,01 °C a 70 °C, de 70,01 °C a 75 °C, de 75,01 °C a 80 °C, de 80,01 °C a 85 °C, de 85,01 °C a 90 °C. de 90,01 °C a 95 °C, de 95,01 °C a 100 °C y de 100,01 °C a 105 °C, respectivamente. La fracción de peso acumulado se define como la suma de % en peso de las fracciones hasta una temperatura especificada. La fracción de peso acumulado es 1,00 para todo el intervalo de temperatura.

El peso molecular de fracción de temperatura más elevada, PM (Fracción de Temperatura más Elevada) se define como el peso molecular calculado a la temperatura más elevada que contiene más de 1,0 % en peso del material. La Relación de PM de cada temperatura se define como PM (Temperatura) dividido entre PM (Fracción de Temperatura Más Elevada).

### 35 **Condiciones de Ensayo de Película**

Se miden las siguientes propiedades físicas sobre las películas producidas:

- Turbidez Total e Interna: Se toman muestras, se preparan y se mide la turbidez total y la turbidez interna de acuerdo con ASTM D-1003. Se obtiene la turbidez interna por medio de ajuste del índice de refracción usando aceite mineral sobre ambos lados de las películas. un Hazeguard Plus (BYK-Gardner USA; Columbia, MD) para ensayo.
- Brillo a 45°: ASTM D-2457.
- Resistencia al Desgarro de Elmendorf en MD y CD : ASTM D-1922.
- Resistencia frente a la Tracción en MD y CD: ASTM D-882.
- Resistencia al Impacto con Dardo: ASTM D-1709.
- Perforación: Se mide la perforación en un Instro Modelo 4201 con un Soporte Lógico Sintech Testworks 1 Versión 3,10. El tamaño de muestra de ensayo es de 3,46 cm x 3,46 cm (6 pulgadas x 6 pulgadas) y se realizan 4 mediciones para determinar el valor medio de perforación. La película se acondiciona durante 40 horas tras la producción de película y al menos 24 horas en un laboratorio controlado ASTM. Se usa una célula de carga de 45,4 kg (100 libras) con un dispositivo de sujeción de muestra redondo. La muestra de ensayo es una muestra de ensayo circular de 4 pulgadas (10,2 cm). La sonda de perforación es una bola de acero inoxidable pulida de 1,27 cm de diámetro (1/2 pulgada) (en una varilla de 0,635 cm (0,25 pulgadas)) con una longitud de desplazamiento máxima de 19,05 cm (7,5 pulgadas). No existe longitud de calibre; La sonda está lo más próxima posible a, pero no toca, la muestra de ensayo. La velocidad de cabecera es de 25,4 cm (10 pulgadas) minuto. Se mide el espesor de la muestra en el medio de la muestra de ensayo. Se usan el espesor de la película, la distancia de cabecera desplazada y la carga de pico para

determinar la perforación por medio del soporte lógico. Se limpia la sonda de perforación usando "lavado-Kim" tras cada muestra de ensayo.

- 5 • Se mide la tensión de retracción de acuerdo con el método descrito en Y. Jin, T. Hermel-Davidock, T. Karjala, M. Demirors, J. Wang, E. Leyva, y D. Allen, "Shrink Force Measurement of Low Shrink Force Films", SPE ANTEC Proceedings, p. 1264 (2008).
- 10 • % de Retracción Libre: Se corta una película cuadrada de capa individual con una dimensión de 10,16 cm x 10,16 cm por medio de una prensa de perforación, a partir de una muestra de película a lo largo de los bordes de la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (CD). Se coloca a continuación la película en un dispositivo de sujeción de película y se sumerge el dispositivo de sujeción de película en un baño de aceite caliente a 150 °C durante 30 segundos. A continuación, se retira el dispositivo de sujeción del baño de aceite. Una vez se ha drenado el aceite, se mide la longitud de la película en múltiples ubicaciones en cada dirección y se toma la medida como la longitud final. Se determina el % de retracción libre a partir de la siguiente ecuación.

$$\frac{(\text{Longitud inicial}) - (\text{Longitud final})}{\text{Longitud Inicial}} \times 100$$

Longitud Inicial

## REIVINDICACIONES

1. Un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 60 %, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina comprende al menos dos fracciones en separación cruzada de interpolímero de etileno/alfa-olefina, que eluyen desde 85 °C hasta 90 °C y de 90 °C a 95 °C, que comprenden una relación de fracción en peso  $> 0,68$  y un índice de homogeneidad de peso molecular mayor de 0,65; en el que la relación de fracción en peso del peso del polímero en cada fracción dividido entre el peso de polímero que eluye entre 95 °C y 100 °C y el índice de homogeneidad de peso molecular es la relación del peso molecular medio expresado en peso del polímero en la fracción dividido entre el peso molecular medio expresado en peso que eluye entre 95 °C y 100 °C, y en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.
2. El interpolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un peso molecular medio expresado en viscosidad ( $M_v$ ) y una temperatura valle entre la fracción de bajo contenido cristalino y la fracción de alto contenido cristalino, en el que  $T_{hc}$  es la temperatura más baja en el valle, de manera que  $M_v$  medio para la fracción anterior  $T_{hc}$  procedente de ATREF dividido entre  $M_v$  medio de todo el polímero de etileno/alfa-olefina procedente de ATREF ( $M_{hc}/M_p$ ) es menor de 1,3, en el que  $M_{hc}$  es  $M_v$  medio para una fracción anterior  $T_{hc}$  y  $M_p$  es  $M_v$  medio de todo el polímero.
3. El interpolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una densidad dentro del intervalo de 0,923 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>.
4. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 3 g/10 minutos.
5. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un índice en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 1,5 g/10 minutos.
6. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina está ramificado de forma heterogénea.
7. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene un CDBI menor de 55 %.
8. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene ramificaciones de cadena larga menores de 1 por cada 1000 átomos de C.
9. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el interpolímero de etileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular,  $M_w/M_n$ , menor de 5.
10. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suma de los pesos de las tres fracciones de polímero que eluyen entre 85 °C y 100 °C es mayor de un 60 % en peso de interpolímero de etileno/alfa-olefina.
11. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el  $M_w$  medio del interpolímero de etileno/alfa-olefina es mayor de 125.000 g/mol.
12. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de flujo en masa fundida de  $I_{10}/I_2$  del interpolímero de etileno/alfa-olefina es menor de 7,8.
13. El interpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la [viscosidad a 0,1 rad/s]/[viscosidad a 100 rad/s] del interpolímero de etileno/alfa-olefina medida a 190 °C es menor de 6.
14. Un proceso para preparar el interpolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las etapas de poner en contacto etileno con al menos una alfa-olefina en condiciones de polimerización apropiadas con una composición de catalizador para formar un interpolímero de etileno/alfa-olefina.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha composición de catalizador comprende el producto de reacción de:
- (A) un haluro de magnesio preparado poniendo en contacto:
- (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburo representado mediante la fórmula general  $R''R'Mg.xAIR'3$ , en la que cada  $R''$  y  $R'$  son grupos alquilo; y
- (2) al menos una fuente de haluro metálico o no metálico bajo condiciones tales que la temperatura de reacción no supere aproximadamente 60 °C;

(B) al menos un compuesto de metal de transición representado por la fórmula  $T_m(OR)_x Y_{y-x}$  en donde  $T_m$  es un metal de los Grupos IVB, VB, VIIB, VIIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 20, por ejemplo, de 1 a 10 átomos de carbono; X es un haluro, siendo x e y números enteros y siendo su suma igual a 4, y

5 (C) una fuente de haluro adicional que proporciona un exceso de relación X:Mg.

**16.** Una composición, que comprende:

menos de 100 por ciento en peso de interpolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13;

igual o más de 10 por ciento en peso de una composición de polietileno de baja densidad.

10 **17.** Una película que comprende el interpolímero de etileno/alfa-olefina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

**18.** La película de acuerdo con la reivindicación 17 que además comprende uno o más LDPE.

15 **19.** La película de la reivindicación 17 o 18, en la que dicha película tiene una tensión de retracción MD mayor de 25 cN, una turbidez menor de 10 %, y una resistencia a la perforación mayor de 151.300 KN/m<sup>2</sup> (170 pies-libra/pulgada<sup>3</sup>).

**20.** La película de la reivindicación 17 o 18, en la que dicha película tiene un brillo mayor de 65 % y un impacto con dardo mayor de 250 g.

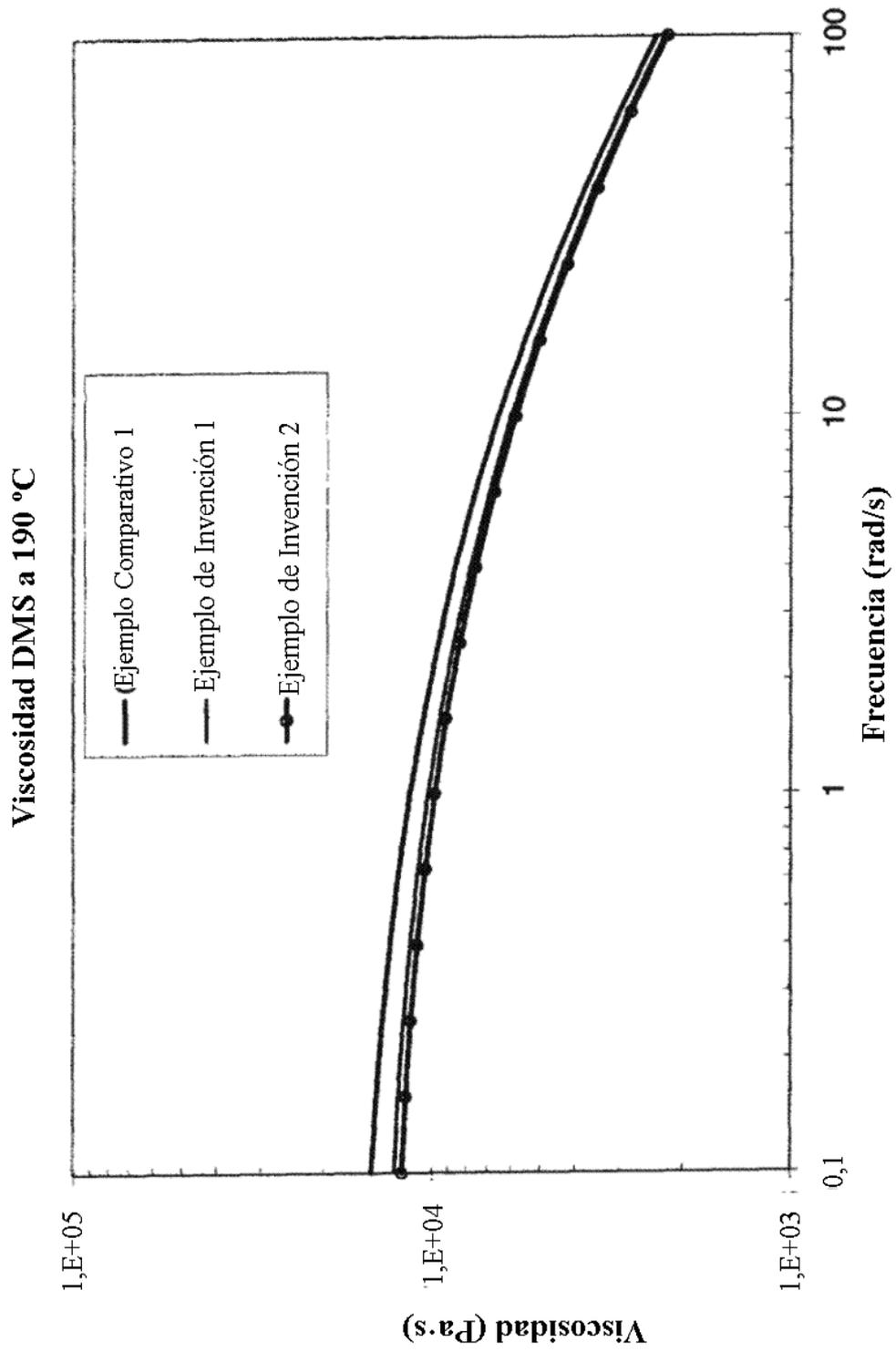


FIG. 1

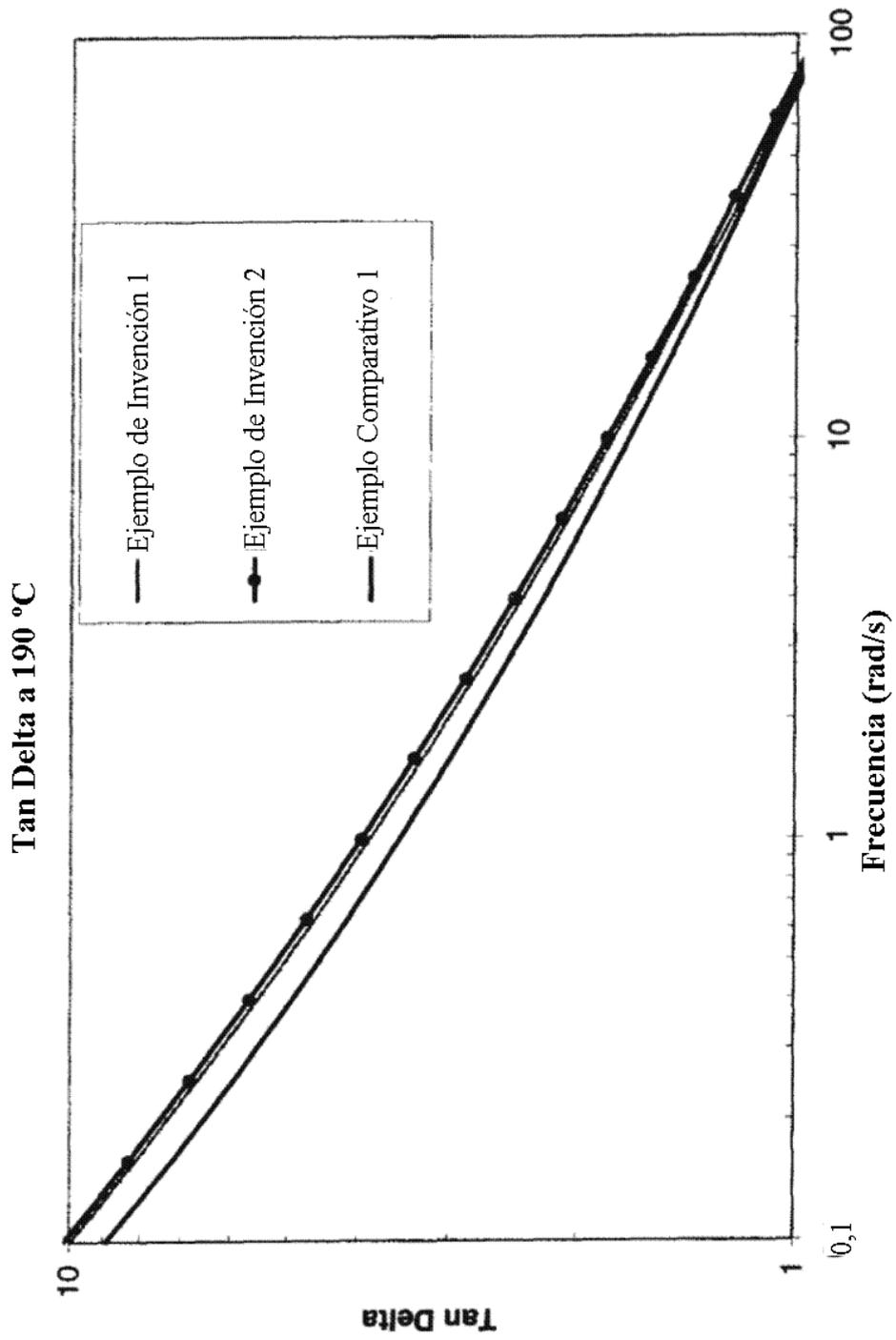


FIG. 2

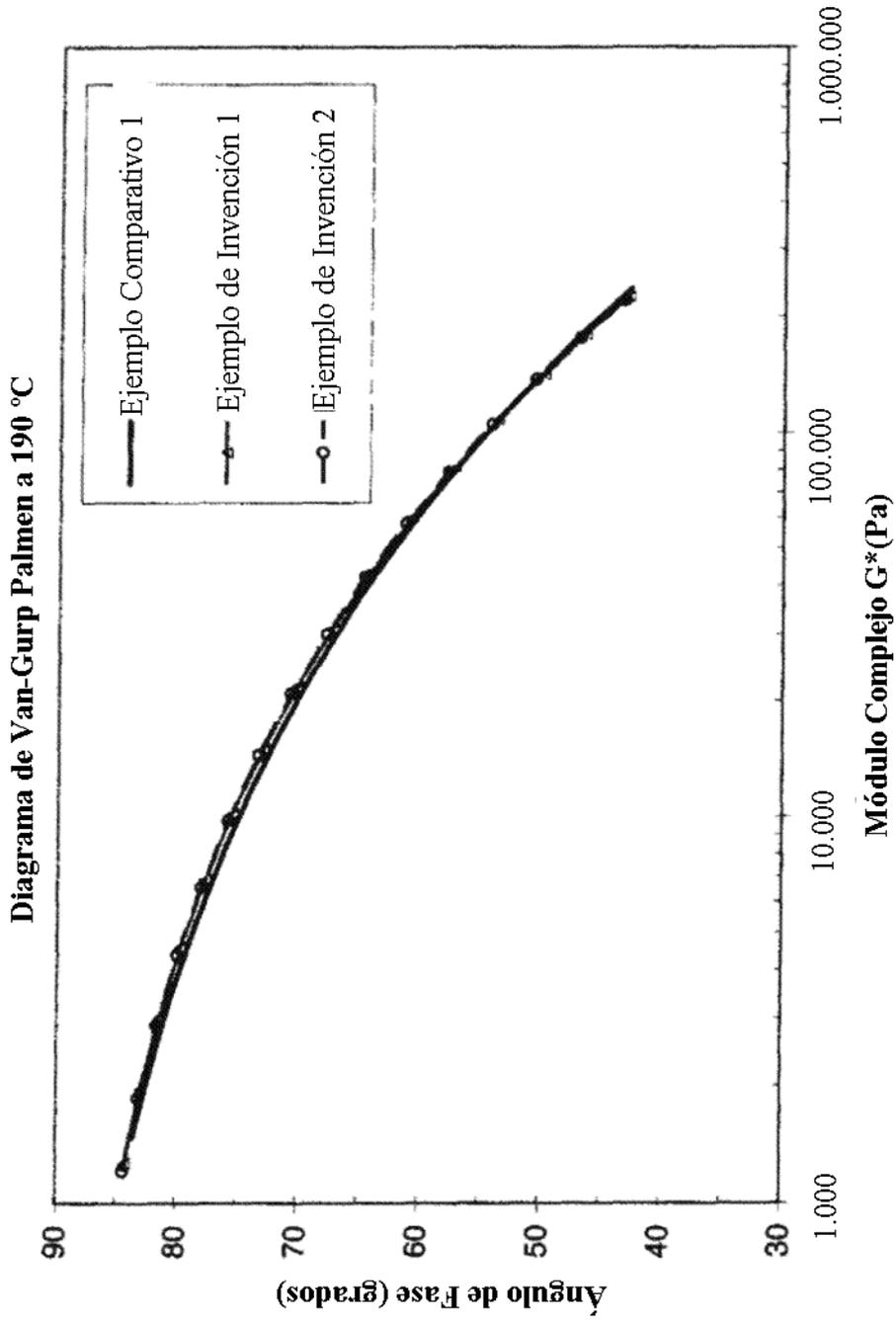


FIG. 3

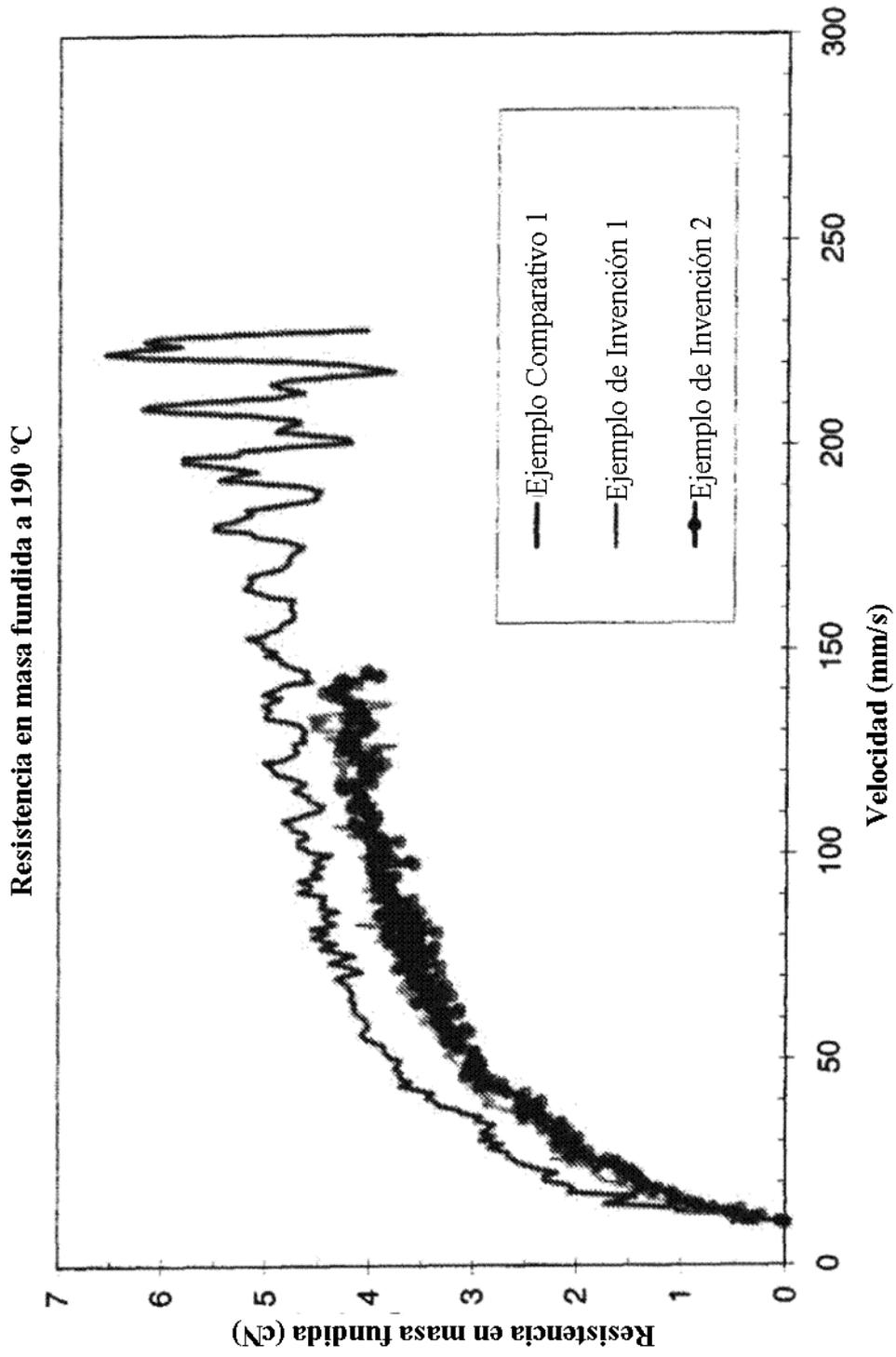


FIG. 4

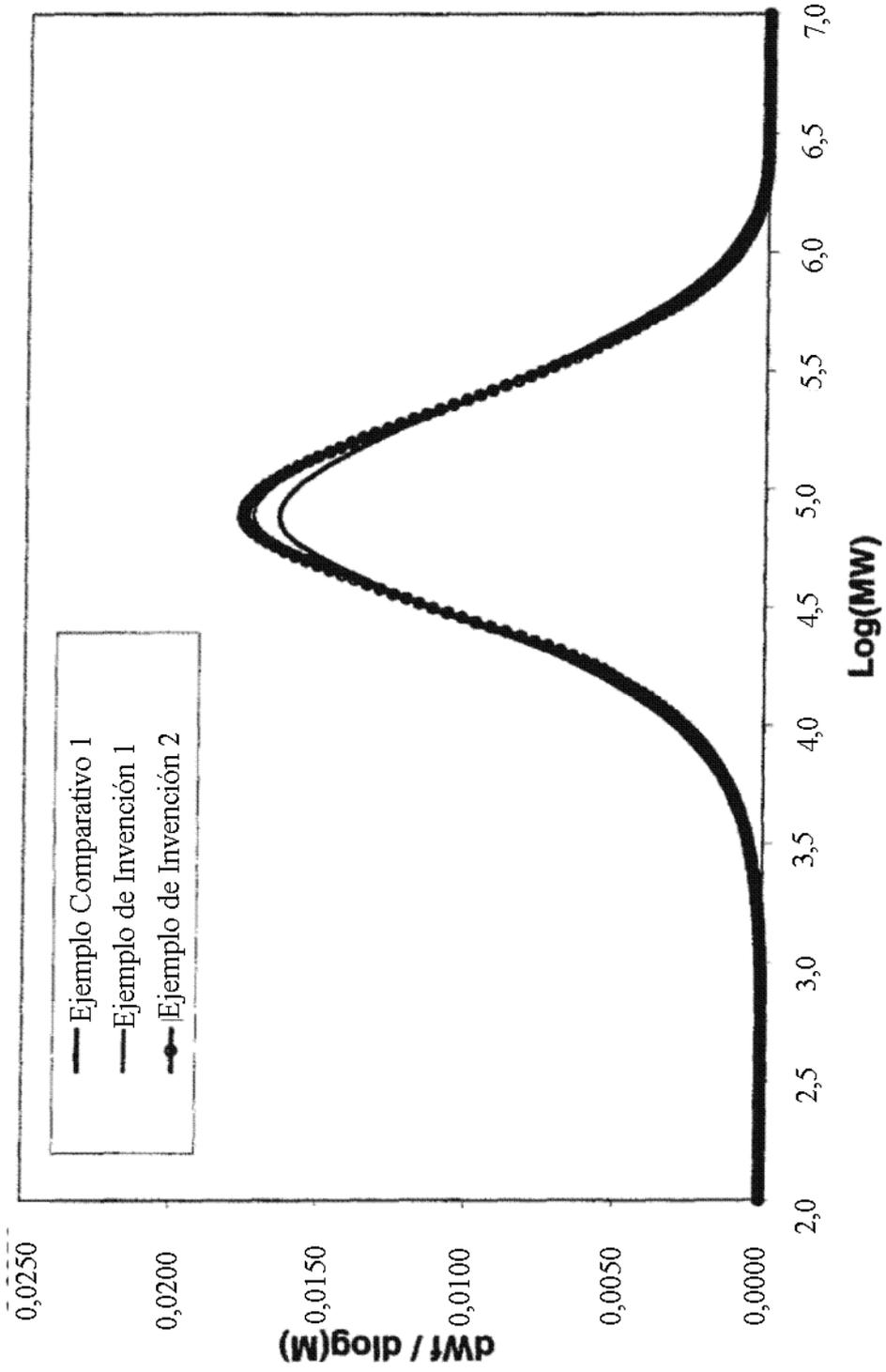


FIG. 5

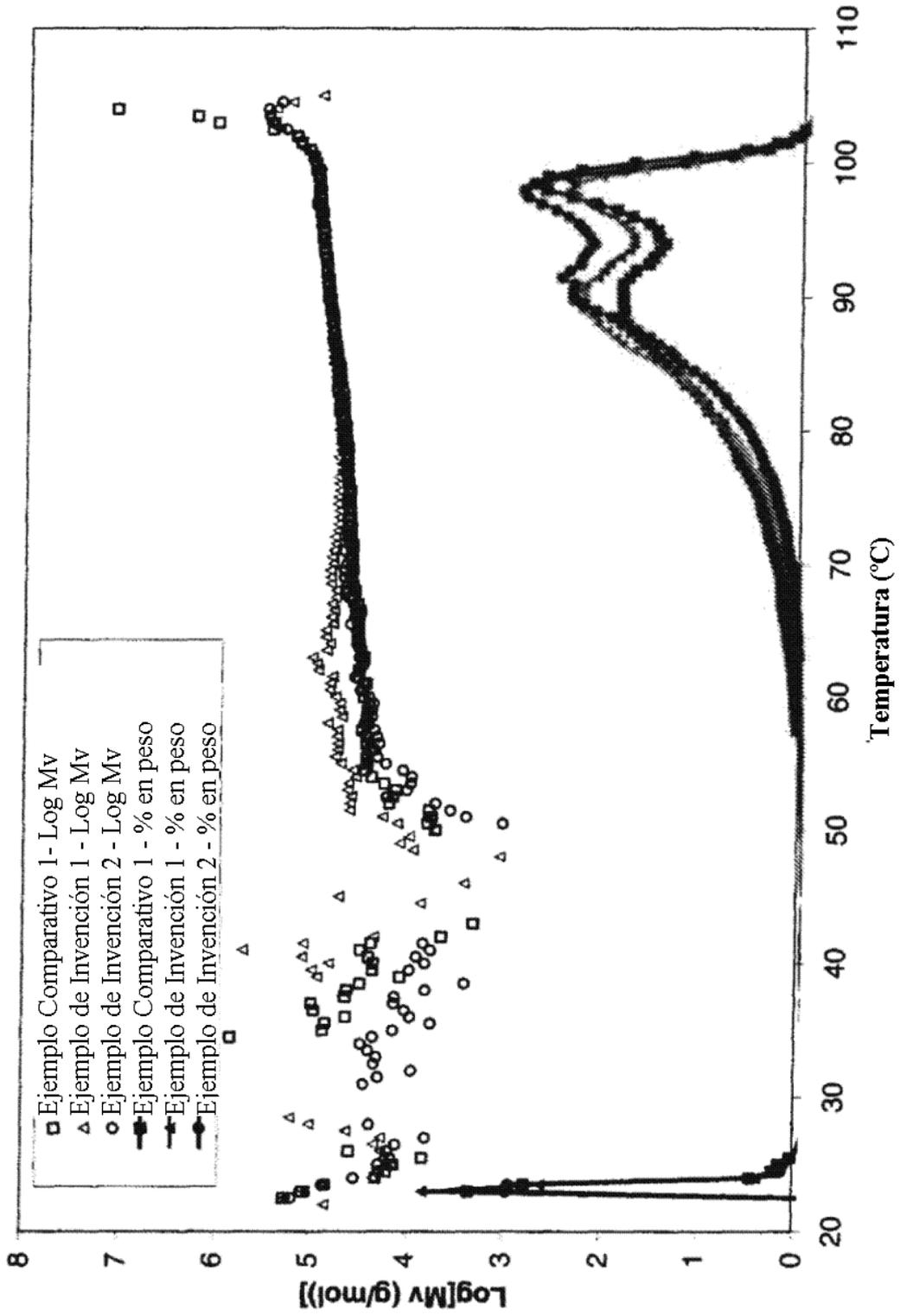


FIG. 6

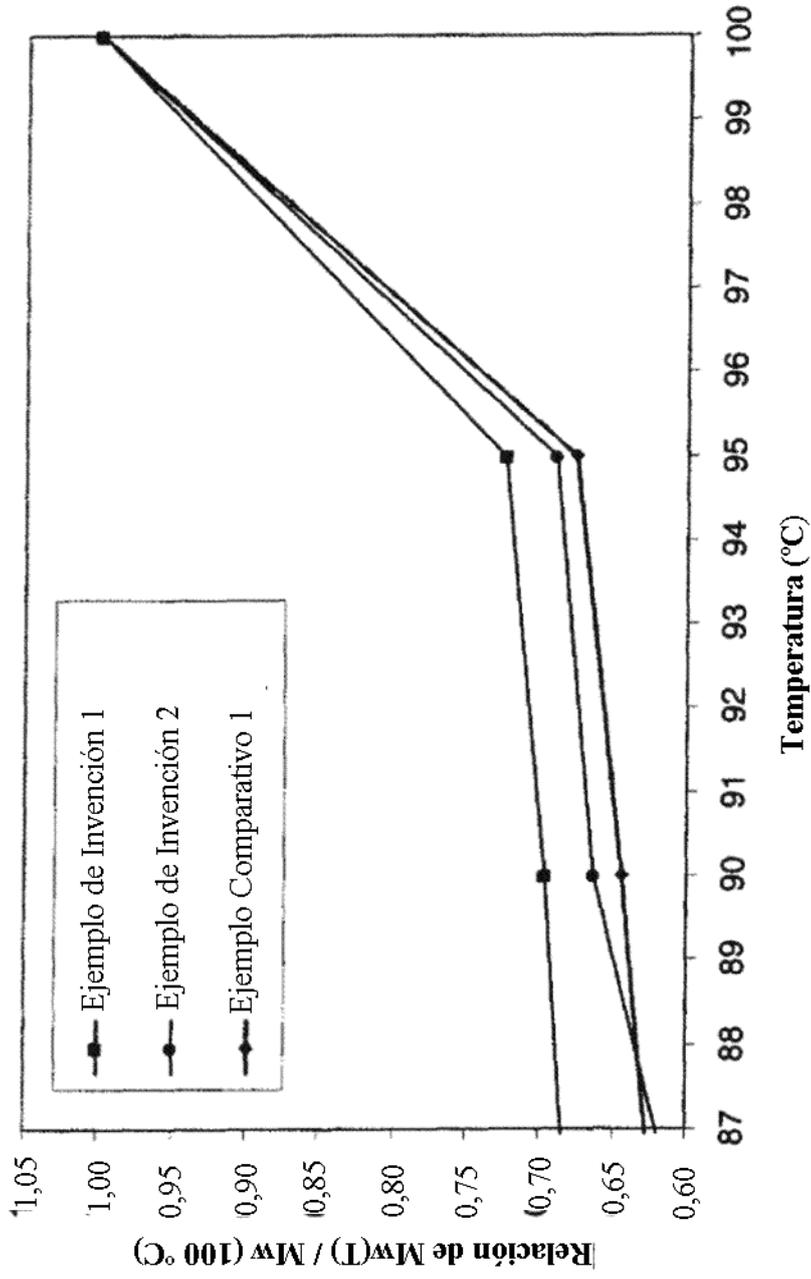


FIG. 7