

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 732**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2008 PCT/US2008/059338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008 WO08124557**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2008 E 08745066 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2137244**

54 Título: **Películas de polietileno y método de preparación de las mismas**

30 Prioridad:

10.04.2007 US 922764 P

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

16.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DESJARDINS, SYLVIE;
SPRINGS, MARC;
HUSTAD, PHILLIP;
WIKER, NATHAN;
NIETO, JESUS y
KONZE, WAYDE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 732 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

Películas de polietileno y método de preparación de las mismas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a películas de polietileno y un método de preparación de las mismas.

5 Antecedentes de la invención

El uso de polietileno para producir películas apropiadas para una diversidad de productos comerciales se conoce generalmente en la técnica. Se pueden emplear diferentes métodos para formar dichas películas de polietileno. Dichos métodos incluyen, por ejemplo, pero sin limitarse a, procesos de película soplada por extrusión y procesos de película moldeada por extrusión. Cada proceso tiene sus ventajas y desventajas. La principal diferencia entre estos dos procesos es la forma de enfriar una lámina de polímero fundido sometida a extrusión.

El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de películas plásticas. El proceso de película soplada por extrusión emplea un extrusor que calienta, funde y transporta el polímero fundido y provoca su paso a través de una boquilla anular. El polímero fundido se extrae de la boquilla y se conforma para dar lugar a una morfología con forma de tubo y finalmente se hace pasar a través de un par de rodillos de estirado o presión. Después se introduce aire comprimido interno a partir del mandril lo que provoca que el diámetro del tubo aumente, formando de este modo una burbuja de tamaño deseado. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale de la boquilla. La anchura de película normalmente se varía introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo de este modo el tamaño de la burbuja. Normalmente, el espesor de película se controla aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de estirado o el rodillo de presión para controlar la velocidad de estirado. Después se provoca el colapso de la burbuja para dar lugar a dos capas dobles de película, inmediatamente después de pasar a través de los rodillos de presión o de estirado. Luego la película fría se puede procesar de forma adicional por corte o sellado para producir una variedad de productos de consumo.

Además, las propiedades de película se pueden ver influenciadas por la estructura molecular del polímero y/o por las condiciones de procesado, por ejemplo la relación de soplado, es decir, la relación del diámetro de la burbuja soplada con respecto al diámetro de la boquilla anular.

Las propiedades de película mejoradas tales como las propiedades ópticas mejoradas y las propiedades mecánicas mejoradas son claramente deseables para una diversidad de aplicaciones. Se han propuesto diferentes técnicas para lograr dichas propiedades mejoradas.

La patente de Estados Unidos N.º 4.346.834 divulga poli(resinas de olefina) mezcladas para preparar bolsas manipulables mediante cinta de cierre de pared sin costura a partir de una película tubular que consiste esencialmente en una mezcla homogénea de HDPE; LLDPE y LDPE de ramificación común.

La patente de Estados Unidos N.º 4.377.720 divulga un proceso de preparación de alfa olefinas lineales y ceras que tienen un Mn de producto total dentro del intervalo de 200 a 700 que comprende al menos 90 por ciento en moles de alfa olefinas lineales, que incluye polimerizar un gas que contiene etileno en presencia del producto de reacción de un compuesto de haluro de circonio con un cocatalizador de aluminio seleccionado entre el grupo que consiste en alcóxidos de dialquil aluminio o arilóxidos y amidas disustituidas de dialquil aluminio en presencia de un diluyente a una temperatura de 50° a 200 °C y una presión de etileno por encima de 3,5 MPa, en el que el Mn del producto de reacción se controla por medio de la relación molar de cocatalizador de aluminio/haluro de Zr, siendo la relación molar menor de 1.

La patente de Estados Unidos N.º 4.533.578 divulga una bolsa de basura de 3 capas preparada por medio de un proceso de co-extrusión de película soplada de espuma de sándwich. Las capas superficiales están formadas esencialmente por poliolefinas de alto rendimiento tales como polietileno lineal de baja densidad. La capa media con de espuma confiere una integridad estructural mejorada a la bolsa y tenacidad, un mecanismo de desgarro independiente para las capas superficiales, y una resistencia al desgarro TD mejorada.

La patente de Estados Unidos N.º 4.579.912 divulga que los copolímeros lineales de baja densidad (LLDPE) se mezclan con hasta un 10 por ciento en peso de un polímero aromático, por ejemplo, poliestireno o poli(para-metilestireno) para proporcionar películas que tienen mejor resistencia al desgarro de MD o una resistencia al desgarro de MD y rigidez mayor en comparación con LDPE solo.

La patente de Estados Unidos N.º. 4.614.764 divulga que las propiedades de los polímeros de etileno lineales, especialmente polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) se mejoran por medio de la adición de un polímero de etileno químicamente modificado a la resina de base. La modificación se lleva a cabo por medio del uso de un generador de radicales libres, preferentemente, un compuesto de peroxi orgánico tal como peróxido de benzoilo, opcionalmente con un silano insaturado tal como un vinil trimetoxisilano.

- 5 La patente de Estados Unidos N.º 4.657.811 divulga una película plástica de tres capas preparadas por medio de un proceso de co-extrusión de película soplada con espuma intercalada. Las capas superficiales externas están formadas por poliolefinas de alto rendimiento, tal como polietileno lineal de baja densidad. La capa media con espuma confiere a la película mejor integridad estructural y tenacidad, un mecanismo de desgarro independiente para las capas superficiales, y una resistencia al desgarro TD mejorada.
- La patente de Estados Unidos N.º 4.716.201 divulga que los copolímeros lineales de baja densidad (LLDPE) se mezclan con hasta un 10 por ciento en peso de un polímero aromático, por ejemplo, poliestireno o poli(para-metilestireno), para proporcionar películas que tienen una mejor resistencia al desgarro MD o una resistencia al desgarro MD equivalente y una tenacidad más elevada en comparación con LLDPE solo.
- 10 La patente de Estados Unidos N.º 5.000.992 divulga un cierre para recipiente de plástico, tal como un revestimiento para tapa de botella o sellado sensible a la manipulación, que se forma a partir de una película de espuma de multicapa sometida a co-extrusión. La película de multicapa sometida a co-extrusión tiene al menos una capa de película sólida de una primera mezcla de poliolefinas que contiene polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y opcionalmente polietileno de alta densidad, y al menos una capa de espuma de una segunda
- 15 mezcla de poliolefinas que contiene polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y opcionalmente acetato de etileno y vinilo.
- La patente de Estados Unidos N.º 5.210.167 divulga una película de copolímero de etileno lineal de baja densidad que tiene una relación de M_z/M_w mayor de 3,5.
- La patente de Estados Unidos N.º 5.258.463 divulga una película formada a partir de una composición de mezcla que comprende un copolímero de etileno lineal de baja densidad y una cantidad menor de una olefina que contiene de 4 a 10 átomos de carbono.
- 20 La patente de Estados Unidos N.º 5.569.693 divulga una película para estirar/colgar apropiada para envolver palés, producida por medio de un proceso de película soplada. Esta película se produce por medio de mezcla de un 40 a un 80 % en peso de polietileno lineal de baja densidad polimerizado con un comonomero de alfa-olefina que tiene un índice en masa fundida de 0,8 a 1,2 y un intervalo de densidad de 0,916 a 0,920; con un 60 a un 20 % en peso de un polietileno semicristalino flexible con un índice en masa fundida de 0,8 a 2,0 y una densidad de 0,86 a 0,91; con un 3 a un 9 % en peso de poliolefina líquida y de un 0,1 a un 4,0 % en peso de un tensioactivo.
- 25 La patente de Estados Unidos N.º 6.204.335 divulga una película producida a partir de una composición que comprende de un 80 a un 99 por ciento en peso, basado en la composición, de un polietileno lineal de baja densidad y de 1 a un 20 por ciento en peso, basado en la composición, de un polipropileno que comprende de un 0 a un 40 por ciento en peso de unidades de comonomero de olefina que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de un 60 a un 100 por ciento en peso de propileno, basado en el polímero de propileno, presentando el polímero de propileno una viscosidad Thermosol de Brookfield de 1 a 30.000 mPa·s a 190 °C.
- 30 La patente de Estados Unidos N.º 6.340.532 divulga película retráctiles fabricadas a partir de una resina de polietileno lineal de baja densidad pseudohomogénea. Las resinas pseudohomogéneas se preparan con un catalizador de Ziegler Natta, preferentemente con un proceso de polimerización en solución a media presión.
- 35 La patente de Estados Unidos N.º 6.500.901 divulga una película producida a partir de una composición que comprende de un 80 a un 99 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un polietileno lineal de baja densidad y de 1 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso de la composición, de un polímero de propileno que comprende de un 0 a un 40 por ciento en peso de unidades de comonomero de olefina que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de un 60 a un 100 por ciento en peso de propileno, basado en el polímero de propileno.
- 40 La patente de Estados Unidos N.º 6.696.166 divulga una película plástica preparada a partir de una resina de polietileno lineal de baja densidad en condiciones específicas de extrusión usando una boquilla de extrusión anular específica.
- 45 La patente de Estados Unidos N.º 6.767.599 divulga un proceso para preparar bolsitas rellenas con un material apto para fluencia, que usan un aparato de sellado y relleno con forma vertical, en el que la bolsita se prepara a partir de una película soplada formada por una mezcla que comprende un polímero lineal de etileno con al menos una alfa-olefina C_4-C_{10} fabricada por medio de un proceso de polimerización de catalizador de sitio único, y al menos uno de los siguientes (a) un polímero lineal de etileno con al menos una alfa-olefina C_4-C_{10} preparada por medio de un
- 50 proceso de polimerización de sitio múltiple; (b) un polietileno de baja densidad y alta presión; y (c) aditivos seleccionados entre el grupo que consiste en estabilizadores, aditivos anti-formación de bloque y coadyuvantes de extrusión.
- A pesar de los esfuerzos investigadores para desarrollar películas de polietileno con propiedades mejoradas tales como propiedades mecánicas mejoradas y/o propiedades ópticas mejoradas, siguen siendo necesarias nuevas películas de polietileno que tienen por un lado propiedades mecánicas mejoradas y por otro, propiedades ópticas mejoradas, y un método de preparación de las mismas.
- 55

Sumario de la Invención

La presente invención es una película de polietileno, y un método de preparación de la misma. La película de polietileno de acuerdo con la presente invención consiste en al menos un copolímero de etileno / α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,6, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 minutos y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. La película tiene una resistencia frente al impacto con dardo normalizada igual o mayor que $(6666 - 7012 * \text{densidad})$ g/milésima de pulgada, una resistencia al

$$(440 * e^{-\frac{-(\text{densidad}-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

desgarro normalizada igual o mayor de g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento, en la que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que es el producto de reacción de copolimerización y al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente en un reactor individual y aditivos opcionales, seleccionados entre el grupo que consiste en agentes antiestáticos, colorantes, mejoradores, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes, coadyuvantes de procesado, estabilizadores, agentes de neutralización, sus mezclas, y sus combinaciones, en la que la cantidad de aditivos es menor de 5 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla.

El método de preparación de la película de polietileno de acuerdo con la presente invención incluye las siguientes etapas: (1) proporcionar al menos un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,932 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 minutos, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. (2) procesar el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado por medio de un proceso de extrusión de película soplada o proceso de extrusión de película moldeada; y (3) formar de este modo una película que tiene una resistencia al impacto por dardo normalizada igual o mayor de $(6666 - 7012 * \text{Densidad})$ g/milésima de pulgada, una resistencia al desgarro normalizada igual o mayor de

$$(440 * e^{-\frac{-(\text{densidad}-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento, en la que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado es el producto de reacción de copolimerización de etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente en un reactor individual.

Descripción Detallada de la Invención

La película de polietileno de acuerdo con la presente invención incluye al menos un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 minutos, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. La película tiene una resistencia frente al impacto con dardo normalizada igual o mayor que $(6666 - 7012 * \text{densidad})$ g/milésima de pulgada, una resistencia al

$$(440 * e^{-\frac{-(\text{densidad}-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

desgarro normalizada igual o mayor de g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento. La película tiene un espesor dentro del intervalo de 10 a 75 μm . El método de preparación de la película de polietileno de acuerdo con la presente invención incluye las siguientes etapas: (1) proporcionar al menos un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a 4 g/10 minutos, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8; (2) procesar el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado por medio de un proceso de extrusión de película soplada o proceso de extrusión de película moldeada; y (3) formar de este modo una película que tiene un espesor dentro del intervalo de 10 a 75 μm , una resistencia frente al impacto con dardo normalizada igual o mayor de $(6666 - 7012 * \text{densidad})$ g/milésima de pulgada, una resistencia al desgarro

$$(440 * e^{-\frac{-(\text{densidad}-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

normalizada igual o mayor de g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento.

La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a un polietileno lineal de baja densidad preparado por medio de un sistema de catalizador de multi-componente, descrito con más detalle a continuación, en un reactor individual.

La expresión "distribución de peso molecular", tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación de peso molecular medio expresado en peso (M_w) con respecto a peso molecular medio expresado en número (M_n), es decir, (M_w/M_n), descrito con más detalle a continuación.

El término (co)polimerización, tal y como se usa en la presente memoria, se refiere a la polimerización de etileno en presencia de un comonómero.

El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,910 a 0,930 g/cm³ está incluidos en la presente memoria y se divulgan en la misma. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8. Todos los valores individuales y subintervalos desde 2,8 a 3,8 están incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,7; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,6; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,9 a 3,5. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 dg/minuto. Todos los valores individuales y subintervalos desde 0,3 hasta 4 dg/minuto quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 2 dg/minuto, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 1,5 dg/minuto, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 1,2 dg/minuto. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. Todos los valores individuales y subintervalos de 6,5 a 7,8 quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,5, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,4. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, por ejemplo, puede tener una fracción de densidad elevada igual o mayor que 10 por ciento. Todos los valores individuales y los subintervalos iguales o mayores que 10 por ciento quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una fracción de densidad elevada igual o mayor que 12 por ciento, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener una fracción de densidad elevada igual o mayor de 15 por ciento.

El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, tal y como se describe en la presente memoria, está esencialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, como se describe en la presente memoria, está libre de cualquier ramificación de cadena larga. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, por ejemplo, puede tener un índice de amplitud de distribución de solubilidad dentro del intervalo de 10 a 25 °C. Todos los intervalos individuales y subintervalos desde 10 a 25 °C, quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice de amplitud de distribución de solubilidad dentro del intervalo de 15 a 25 °C, o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede tener un índice de amplitud de distribución de solubilidad dentro del intervalo de 17 a 25 °C.

El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede incluir cualquier cantidad de uno o más copolímeros de α -olefina; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender menos de un 15 % en peso de uno o más comonómeros de α -olefina, basado en el peso total del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Todos los valores individuales y subintervalos menores de 15 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender menos de 10 por ciento en peso de comonómeros de α -olefina, basado en el peso total del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender menos de 8 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina, basado en el peso total de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender menos de 5 por ciento en peso de uno o más comonómeros de α -olefina, basado en el peso total de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede incluir cualquier cantidad de etileno; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender al menos 85 por ciento en peso de etileno, basado en el peso total del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Todos los intervalos y sub-intervalos por encima de 85 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender al menos 90 por ciento en peso de etileno, basado en el peso de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender al menos 92 por ciento en peso de etileno, basado en el peso de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado; o en la alternativa, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede comprender al menos 95 por ciento en peso de etileno, basado en el peso total de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado.

Los comonómeros de α -olefinas normalmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α -olefina puede tener de 3 a 10 átomos de carbono, o en la alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina a modo de ejemplo 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. Los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, o en la alternativa, los comonómeros de α -olefina, por ejemplo, pueden estar seleccionados entre el grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

5 El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede además mezclarse con otros aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero sin limitarse a, agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes, coadyuvantes de procesado, estabilizadores, agentes de neutralización, sus mezclas y sus combinaciones. Los antioxidantes a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi hidrocinnamato, comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals Company, con el nombre comercial de Irganox[®] 1010; tris (2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals Company, con el nombre comercial de Irgafos[®] 168; y ácido 3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenil)propionico, comercialmente disponible en Ciba Specialty Chemicals Company, con el nombre comercial de Irganox[®] 1076. Los agentes de neutralización a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, estearato de calcio. La mezcla puede contener cualesquiera cantidades de dichos aditivos. La mezcla puede comprender menos de 10 por ciento en peso de uno o más de dichos aditivos. Todos los valores individuales y subintervalos desde menos de 10 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la mezcla puede comprender desde menos de 8 por ciento en peso de uno o más de dichos aditivos, basado en el peso de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender desde menos de 5 por ciento en peso de uno o más de dichos aditivos, basado en el peso de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender desde menos de 1 por ciento en peso de uno o más de dichos aditivos, basado en el peso de la mezcla.

20 El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado puede mezclarse de forma adicional con otros polímeros. Dichos otros polímeros se conocen generalmente por la persona experta común en la técnica. Las mezclas de copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se pueden formar por medio de cualesquiera métodos convencionales. Por ejemplo, los polímeros seleccionados pueden mezclarse en masa fundida por medio de un extrusor de husillo individual o gemelar, o un mezclador, por ejemplo, un mezclador de Banbury, un mezclador de Haake, un mezclador interno de Brabender.

30 En general, las mezclas que contienen el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado pueden comprender al menos 40 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla. Todos los valores individuales y subintervalos dentro del intervalo de al menos 40 por ciento en peso se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la mezcla puede comprender al menos 50 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender al menos 60 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender al menos 70 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender al menos 80 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender al menos 90 por ciento del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla; o en la alternativa, la mezcla puede comprender al menos 95 por ciento en peso del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, basado en el peso total de la mezcla.

40 Se pueden emplear diferentes métodos de reacción de (co)polimerización para producir el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Se puede emplear cualquier método convencional de reacción de (co)polimerización de etileno para producir el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Dichos métodos convencionales de (co)polimerización de etileno incluyen, pero sin limitarse a, un método de (co)polimerización en fase de disolución, un método de (co)polimerización en fase gas o un método de (co)polimerización en fase de suspensión, que emplean reactores convencionales, por ejemplo, un reactor de bucle, un reactor de esfera, un reactor de gas, un reactor de tanque agitado o un reactor por lotes. En una realización, el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se produce por medio de un método de (co)polimerización en fase de disolución que emplea un reactor de bucle o un reactor de esfera individual.

50 El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se prepara por medio de un sistema de catalizador de multi-componente. Como se describe a continuación con detalles adicionales, el sistema de catalizador de multi-componente es apropiado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina en un reactor de esfera o bucle individual en condiciones de solución.

55 En un método de (co)polimerización en fase de solución que emplea un reactor de bucle, la (co)polimerización tiene lugar en un disolvente parafínico a presiones relativamente bajas. Los monómeros de etileno y uno o más comonómeros de α -olefina se combinan con un disolvente, por ejemplo, Isopar[®] E. Las corrientes de alimentación se purifican a partir de impurezas polares tales como agua, monóxido de carbono, compuestos de azufre y compuestos insaturados tales como acetileno antes de penetrar en el reactor. La corriente de alimentación puede penetrar en el reactor desde la parte inferior, la parte superior, o tanto la parte inferior como la parte superior. La mezcla tiene lugar por medio de circulación de las corrientes de alimentación a través de los bucles del reactor. Un sistema de catalizador de multi-componente, como se describe a continuación con más detalle, facilita la (co)polimerización del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. Los componentes del catalizador de multi-

componente se pueden combinar antes de entrar en el reactor; formando, de este modo, un sistema de catalizador de multi-componente antes de entrar en el reactor de bucle; o en la alternativa, los componentes individuales del sistema de catalizador de multi-componente se pueden alimentar en el reactor de forma individual; formando, de este modo, un sistema de catalizador de multi-componente en el reactor de bucle. La presión en el reactor varía de 2,1 a 7 MPa (de 300 a 1000 psi). Todos los valores individuales y subintervalos desde 2,1 a 7 MPa (de 300 a 1000 psi) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el intervalo de presión puede ser de 2,1 a 5,25 MPa (de 300 a 750). La temperatura del reactor varía desde 165 a 250 °C. Todos los valores individuales y subintervalos desde 165 a 250 °C se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el intervalo de temperatura puede ser de 165 a 220 °C. La conversión total de etileno está dentro del intervalo de 80 a 98 por ciento. Una vez que el polímero fundido abandona el reactor de bucle, el polímero fundido es transportado a un primer dispositivo de desvolatilización en el que se retiran la mayoría del disolvente, y los monómeros de etileno no convertidos y uno o más comonómeros de α -olefina de la solución polimérica, y después se reciclan. La solución polimérica después se puede transportar por medio de pre-calentador a un dispositivo de desvolatilización de vacío donde se retira el disolvente residual restante. Después la corriente recirculada se purifica por medio de entrada en el reactor de nuevo. La masa fundida polimérica se transporta hasta un extrusor, y se pueden añadir aditivos y/o estabilizadores en la masa fundida polimérica. El polímero se somete a formación de pellas. Las pellas se transfieren a recipientes de separación de pellas donde se retiran las últimas trazas de disolvente. Las pellas terminadas de los copolímeros de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificados se transfieren después a recipientes de almacenamiento o mezcla.

El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se puede conformar para dar lugar a películas de polietileno de la invención. La película de polietileno de la invención puede tener cualesquiera propiedades ópticas, por ejemplo, brillo o turbidez. Por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener un brillo dentro del intervalo de 50 a 85. Todos los valores y subintervalos desde 50 hasta 85 se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener un brillo dentro del intervalo de 60 a 85. o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener un brillo dentro del intervalo de 65 a 85. La película de polietileno de la presente invención tiene una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento. Todos los valores individuales y subintervalos desde 3 a 10 por ciento se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener un brillo dentro del intervalo de 3 a 8 por ciento; o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una turbidez dentro del intervalo de 3 a 6 por ciento. La película de polietileno de la invención puede, por ejemplo, tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 2,8 g/ μm (75 g/milésima de pulgada). Todos los valores y subintervalos de al menos 2,9 g/ μm (75 g/milésima de pulgada) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 5,7 g/ μm (145 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 8,4 g/ μm (215 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 11,1 g/ μm (285 g/milésima de pulgada). En la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener, por ejemplo, una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 3,9 g/ μm (99 g/milésima de pulgada). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 3,9 g/ μm (99 g/milésima de pulgada) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 6,6 g/ μm (169 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída normalizada de al menos 9,3 g/ μm (239 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al impacto de dardo por caída de al menos 309 g/milésima de pulgada. En otra alternativa, el polietileno de la invención puede tener una resistencia A al impacto de dardo normalizada igual o mayor de (6666-7012* *densidad*)/g/milésima de pulgada, en la que la densidad es la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. En otra alternativa, el polietileno de la invención puede tener una resistencia A al impacto de dardo normalizada igual o mayor de (6690 - 7012* *densidad*)/g/milésima de pulgada, en la que densidad es la densidad del copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. La película de polietileno de la invención puede tener, por ejemplo, una resistencia a la perforación dentro del intervalo de 133.500 KN/m² a 356.000 KN/m² (de 150 a 400 pie-libra/pulgada³). Todos los valores individuales y subintervalos desde 133.500 KN/m² a 356.000 KN/m² (de 150 a 400 pie-libra/pulgada³) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia a la perforación dentro del intervalo de 133.500 KN/m² a 311.500 KN/m² (de 150 a 350 pie-libra/pulgada³); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia a la perforación dentro del intervalo de 133.500 KN/m² a 267.000 KN/m² (de 150 a 300 pie-libra/pulgada³). La película de polietileno de la invención puede tener, por ejemplo, una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 0,55 g/ μm (14 g/milésima de pulgada). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,55 g/ μm (14 g/milésima de pulgada) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 4,9 g/ μm (126 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de 14,9 g/ μm (383 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 15,0 g/ μm (385 g/milésima de pulgada). En la alternativa, la película de polietileno de la invención, por ejemplo,

5 puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 0,59 g/μm (15 g/milésima de pulgada). Todos los valores individuales y subintervalos de al menos 0,59 g/μm (15 g/milésima de pulgada) se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 5,27 g/μm (135 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 15,95 g/μm (409 g/milésima de pulgada); o en la alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina de al menos 16,38 g/μm (420 g/milésima de pulgada). En otra alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener, por ejemplo, una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina igual o mayor de

$$(440 * e^{-\frac{(densidad-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

g/milésima de pulgada, en la que la densidad es la densidad del copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. En otra alternativa, la película de polietileno de la invención puede tener, por ejemplo, una resistencia al desgarro de Elmendorf normalizada en la dirección de la máquina igual o mayor de

$$(470 * e^{-\frac{(densidad-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$$

15 g/milésima de pulgada, en la que la densidad es la densidad del copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. La película de polietileno de la invención, por ejemplo, puede tener un espesor dentro del intervalo de 10 a 250 μm. Todos los valores individuales y subintervalos de 10 a 250 μm se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, la película de polietileno de la invención puede tener un espesor dentro del intervalo de 10 a 150 μm; o en la alternativa, la película de polietileno puede tener un espesor dentro del intervalo de 10 a 75 μm.

20 Se pueden emplear diferentes métodos para formar la película de la invención; por ejemplo, la película de la invención se puede conformar por medio de un proceso de extrusión de película soplada, proceso de extrusión de película moldeada, calandrado o coextrusión.

25 En el proceso de extrusión de película soplada, se proporciona un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, un peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I₂) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I₁₀/I₂ dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. El copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado se somete a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular formando de este modo un tubo. El tubo se expande por aire, por ejemplo hasta dos o tres veces su diámetro, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la red hasta un estado sólido. El grado de soplado o estiramiento determina el equilibrio y el nivel de tracción y las propiedades de impacto. También se puede usar un anillo interno de refrigeración por aire, con el fin de aumentar las tasas de rendimiento y la calidad óptica. El enfriamiento rápido resulta esencial para lograr la estructura cristalina necesaria para proporcionar películas brillantes y transparentes. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también estiran la película a partir de la boquilla. La tasa de estirado se controla para equilibrar las propiedades físicas con las propiedades transversales logradas por medio de la relación de estirado y soplado. El tubo se puede enrollar como tal o se puede cortar y enrollar en forma de capa de película individual sobre uno o más rodillos. El tubo también se puede procesar para dar lugar a bolsas.

35 40 En una alternativa, es decir el proceso de extrusión de película, se proporciona un copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, un peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I₂) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I₁₀/I₂ dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. El copolímero de etileno/α-olefina heterogéneamente ramificado se mezcla después con otros polímeros o aditivos, como se ha descrito anteriormente, en un mezclador de alta intensidad. La mezcla se somete a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular formando de este modo un tubo. El tubo se expande por aire, por ejemplo hasta dos o tres veces su diámetro, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la red hasta un estado sólido. El grado de soplado o estiramiento determina el equilibrio y el nivel de tracción y las propiedades de impacto. También se puede usar un anillo interno de refrigeración por aire, con el fin de aumentar las tasas de rendimiento y la calidad óptica. El enfriamiento rápido resulta esencial para lograr la estructura cristalina necesaria para proporcionar películas brillantes y transparentes. El tubo se expande mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío enfría la membrana a un estado sólido. Luego se pliega el tubo de película, dentro de un marco en forma de V de rodillos y se pinza en el extremo del marco para atrapar el aire dentro de la burbuja. Los rodillos de presión también extraen la película de la boquilla. La tasa de estirado se controla para equilibrar las propiedades físicas con las propiedades transversales logradas por medio de la relación de estirado y soplado. El tubo se puede enrollar como tal o se puede cortar y enrollar en forma de capa de película individual sobre uno o más rodillos. El tubo también se puede procesar para dar lugar a bolsas.

En otro caso, es decir el proceso de extrusión por moldeo, se proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, un peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se somete a extrusión en masa fundida a través de una boquilla con rendija que forma un perfil plano y fino, es decir, una red caliente que posteriormente se enfría de forma inmediata hasta un estado sólido por medio de contacto de la red caliente de forma muy rápida con un rodillo frío o tambor. Se puede usar un baño de enfriamiento líquido en lugar de o de forma contigua al rodillo de enfriamiento. La red se puede estirar en cuanto a espesor provocando la sobre-alimentación del rodillo de enfriamiento con respecto a la velocidad de extrusión. En el enfriamiento con rodillo frío, puede resultar necesario agujerear la red caliente hasta el tambor con el fin de eliminar los huecos de aire, las irregularidades superficiales y otros defectos. Se puede emplear una cuchilla de aire en estrecha proximidad a la masa fundida que sale, o un dispositivo de agujereado electrostático, en el que se establece un campo de voltaje elevado, para forzar la red hasta el tambor. Se pueden usar rodillos de enfriamiento cerrados o bajo la red con vacío asistido, para controlar la atmósfera cerca de la boquilla y el(los) rodillo(s) de enfriamiento. Las redes más gruesas o las velocidades lineales más elevadas pueden requerir el uso de múltiples rodillos de enfriamiento. La película enfriada se puede procesar de forma adicional; por ejemplo, la película enfriada se puede estirar uniaxialmente, se puede estirar biaxialmente, se puede revestir o se puede tratar mediante descarga de corona para mejorar la adhesión. Generalmente, la película se alimenta directamente en línea con estos procesos. Los bordes no uniformes se pueden suavizar y la película se puede enrollar en rollos maestros para el corte posterior que da lugar a rollos más estrechos, o se puede enrollar directamente para el transporte hasta el cliente.

En otra alternativa, es decir, un proceso de extrusión por moldeo, se proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, un peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se mezcla después con otros polímeros o aditivos, como se ha descrito anteriormente, en un mezclador de alta intensidad. La mezcla se somete a extrusión a través de una boquilla con rendija formando de este modo un perfil plano y fino, es decir, una red caliente, que después se enfría inmediatamente hasta un estado sólido por medio de contacto de la red caliente muy rápidamente sobre un rodillo o tambor frío. Se puede usar un baño de enfriamiento líquido en lugar de o de forma contigua al rodillo de enfriamiento. La red se puede estirar en cuanto a espesor provocando la sobre-alimentación del rodillo de enfriamiento con respecto a la velocidad de extrusión. En el enfriamiento con rodillo frío, puede resultar necesario agujerear la red caliente hasta el tambor con el fin de eliminar los huecos de aire, las irregularidades superficiales y otros defectos. Se puede emplear una cuchilla de aire en estrecha proximidad a la masa fundida que sale, o un dispositivo de agujereado electrostático, en el que se establece un campo de voltaje elevado, para forzar la red hasta el tambor. Se pueden usar rodillos de enfriamiento cerrados o bajo la red con vacío asistido, para controlar la atmósfera cerca de la boquilla y el(los) rodillo(s) de enfriamiento. Las redes más gruesas o las velocidades lineales más elevadas pueden requerir el uso de múltiples rodillos de enfriamiento. La película enfriada se puede procesar de forma adicional; por ejemplo, la película enfriada se puede estirar uniaxialmente, se puede estirar biaxialmente, se puede revestir o se puede tratar mediante descarga de corona para mejorar la adhesión. Generalmente, la película se alimenta directamente en línea con estos procesos. Los bordes no uniformes se pueden suavizar y la película se puede enrollar en rollos maestros para el corte posterior que da lugar a rollos más estrechos, o se puede enrollar directamente para el transporte hasta el cliente.

En otra alternativa, es decir, un proceso de coextrusión, se combinan múltiples capas de polímeros, en las que al menos una es un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8, para formar una película de multicapa. Se puede emplear un bloque de combinación para combinar las múltiples capas de los polímeros. Las aberturas en paralelo con el bloque de combinación se alimentan a partir de dos o más extrusores, uno para cada polímero. Las fracciones fundidas del polímero se hacen reaccionar para lograr un flujo de tipo laminar a través de la boquilla, y sobre el tambor frío. La película se procesa de forma convencional o después se puede orientar. Las fracciones fundidas del polímero se hacen reaccionar para lograr un flujo de tipo laminar a través de la boquilla, y sobre el tambor frío. La película se puede procesar después de forma convencional o se puede orientar después. Los tipos más comunes de coextrusión son AB, ABA o ABC donde A es un sistema de polímero, B es otro (del mismo tipo de polímero o diferente) y C es un tercer tipo de polímero. Cuando los dos polímeros no se pueden adherir de forma suficiente, es posible someter a extrusión una capa adhesiva o de unión en la coextrusión. Con frecuencia, se usan resinas de ionómero como dichas capas de unión. El núcleo interno puede ser una resina conformada con capas superficiales de resinas de terminación superiores. Las películas sometidas a coextrusión con frecuencia eliminan la necesidad de procesos de laminado costosos.

En otra realización alternativa, es decir, un proceso de coextrusión, se pueden combinar múltiples capas de polímeros, en las que al menos una capa es una mezcla de polímeros que incluye al menos un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del

intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8, para formar una película de multicapa. Se puede emplear un bloque de combinación para combinar las múltiples capas de los polímeros. Las aberturas en paralelo con el bloque de combinación se alimentan a partir de dos o más extrusores, uno para cada polímero. Las fracciones fundidas del polímero se hacen reaccionar para lograr un flujo de tipo laminar a través de la boquilla, y sobre el tambor frío. La película se puede procesar después de forma convencional o se puede orientar después. Los tipos más comunes de coextrusión son AB, ABA o ABC donde A es un sistema de polímero, B es otro (del mismo tipo de polímero o diferente) y C es un tercer tipo de polímero. Cuando los dos polímeros no se pueden adherir de forma suficiente, es posible someter a extrusión una capa adhesiva o de unión en la coextrusión. Con frecuencia, se usan resinas de ionómero como dichas capas de unión. El núcleo interno puede ser una resina conformada con capas superficiales de resinas de terminación superiores. Las películas sometidas a coextrusión con frecuencia eliminan la necesidad de procesos de laminado costosos.

En otra alternativa, es decir, un proceso de coextrusión, se combinan múltiples capas de polímeros, en la que al menos una capa es un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8, para formar una película de multicapa. Se puede emplear una boquilla de multi-colector para juntar las corrientes en masa fundida con la boquilla, de modo que tenga lugar la combinación de las capas múltiples de los polímeros. Las boquillas de multi-colector pueden ser planas o tubulares. Las masas fundidas de los polímeros se someten a extrusión a través de una boquilla de multi-colector, y sobre el tambor frío. La película se puede procesar después de forma convencional o se puede orientar después. Los tipos más comunes de coextrusión son AB, ABA o ABC donde A es un sistema de polímero, B es otro (del mismo tipo de polímero o diferente) y C es un tercer tipo de polímero. Cuando los dos polímeros no se pueden adherir de forma suficiente, es posible someter a extrusión una capa adhesiva o de unión en la coextrusión. Con frecuencia, se usan resinas de ionómero como dichas capas de unión. El núcleo interno puede ser una resina conformada con capas superficiales de resinas de terminación superiores. Las películas sometidas a coextrusión con frecuencia eliminan la necesidad de procesos de laminado costosos.

En otra alternativa, es decir, un proceso de coextrusión, se combinan las capas múltiples de los polímeros, en las que al menos una capa es una mezcla de polímeros que tiene al menos un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8, para formar una película de multicapa. Se puede emplear una boquilla de multi-colector para juntar las corrientes en masa fundida con la boquilla, combinando de este modo las capas múltiples de polímero. Las boquillas de multi-colector pueden ser planas o tubulares. Las masas fundidas de los polímeros se someten a extrusión a través de una boquilla de multi-colector, y sobre el tambor frío. La película se puede procesar después de forma convencional o se puede orientar después. Los tipos más comunes de coextrusión son AB, ABA o ABC donde A es un sistema de polímero, B es otro (del mismo tipo de polímero o diferente) y C es un tercer tipo de polímero. Cuando los dos polímeros no se pueden adherir de forma suficiente, es posible someter a extrusión una capa adhesiva o de unión en la coextrusión. Con frecuencia, se usan resinas de ionómero como dichas capas de unión. El núcleo interno puede ser una resina conformada con capas superficiales de resinas de terminación superiores. Las películas sometidas a coextrusión con frecuencia eliminan la necesidad de procesos de laminado costosos.

En otra alternativa, es decir un proceso de calandrado, se proporciona un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, un peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se calienta sobre rodillos calientes y se escurre entre dos o más rodillos paralelos para dar lugar a una red o lámina fina. En la alternativa, se puede mezclar el copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado con otros polímeros o aditivos y después se alimenta al rodillo de presión entre los rodillos calientes controlados por temperatura. Se procesa la masa polimérica de forma adicional en el punto de sujeción y fluye fuera hasta una lámina uniforme a medida que pasa a través del punto de sujeción. La red se somete a presión de nuevo y se estira hasta obtener una película o lámina más fina, y puede experimentar una tercera etapa. Se puede conferir el estirado hasta obtener la red por medio de ligera sobre-conducción entre los puntos de sujeción. Debido a que la superficie de la película tiende a adoptar la naturaleza de los rodillos de presión calientes, se pueden lograr superficies especiales tal como altamente pulida, mate o estampada por medio de la modificación de los rodillos de la calandria.

55 Descripción general del sistema de catalizador de multi-componente

El sistema de catalizador de múltiples componentes, tal como se usa en la presente invención, se refiere a una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El cocatalizador comprende un compuesto seleccionado entre (t-butildimetilsiloxi)di(i-butil)aluminio, (t-butildimetilsiloxi)di(n-octil)aluminio, pentafluorofenoxidi(isobutil)aluminio, pentafluorofenoxidi(n-octil)aluminio, fenoxidi(i-butil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(etil)aluminio, (3,5-dimetil-2,4-pirazol-1-il)di(n-octil)aluminio y dodeciloxidi(n-octil)aluminio o una de sus mezclas formada por medio de reacción de cantidades molares aproximadamente iguales de t-butildi(metil)hidroxisilano con tri(isobutil)aluminio o tri(n-octil)aluminio, pentafluorofenol

con tri(isobutil)aluminio o tri(n-octil)aluminio, fenol con tri(isobutil)aluminio, 3,5-dimetil-1,4-pirazol con trietilaluminio o tri(n-octil)aluminio o dodecanol con tri(n-octil)aluminio. 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.

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

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

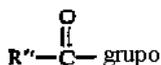
10 (1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburo representado por medio de la fórmula general $R_2 Mg \cdot xAlR'_3$, en la que cada R es de manera independiente un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, cada R' es de manera independiente un haluro, un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono,



15 R'' es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono; y x tiene un valor tal que la relación atómica de Al:Mg es de 0,025:1 a 0,25:1, preferentemente de 0,025:1 a 0,125:1; y

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

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



25 en la que R'' es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono; x e y son cada uno de forma independiente valores de cero hasta la valencia de Tm y x+y tiene un valor igual a la valencia de Tm;

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

(D) un compuesto de organoaluminio, si los componentes (A-1) y (C) no están presentes en cantidades suficientes para proporcionar la relación deseada de Al:Tm ; y en la que

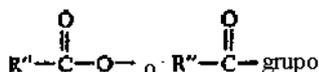
30 (1) la relación atómica Mg:Tm es de 2:1 a 200:1, preferentemente de 5:1 a 70:1, del modo más preferido de 10:1 a 50:1,

(2) la relación atómica Al:Tm es de 0.1:1 a 200:1, preferentemente de de 1:1 a 50:1, del modo más preferido de 3:1 a 30:1; y

35 (3) la relación de X:Mg en exceso es de 0,001:1 a 100:1, preferentemente de 0,01:1 a 50:1, del modo más preferido de 0,1:1 a 5:1.

El término X en exceso se define como la cantidad de haluro por encima de la cantidad necesaria para convertir los grupos R unidos a un átomo de magnesio del componente (A) en un haluro.

40 Los componentes de magnesio apropiados que se pueden emplear en la presente memoria incluyen, por ejemplo, los representados por medio de la fórmula general $R_2 Mg \cdot xAlR'_3$, en la que R es de manera independiente un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, cada R' es de manera independiente un haluro, un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono.



45 R'' es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono; y x tiene un valor tal que la relación atómica de Al:Mg es de 0,025:1 a 0,25:1, preferentemente de 0,025:1 a 0,125:1.

Compuestos de organomagnesio particularmente preferidos que se pueden emplear para formar dicho componente de magnesio incluyen, por ejemplo, n-butil-sec-butil magnesio, diisopropil magnesio, di-n-hexil magnesio, isopropil-n-butil magnesio, etil-n-hexil magnesio, etil-n-butil magnesio, di-n-octil magnesio, butil-octil magnesio y otros en los que el alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Los diarilos de magnesio apropiados a modo de ejemplo incluyen difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio. Los compuestos de organomagnesio apropiados también incluyen alcóxidos de magnesio y ariloxidos y haluros de aril y alquil magnesio siendo los compuestos de organomagnesio libres de halógeno más deseables.

Los compuestos de aluminio apropiados que se pueden emplear para preparar el componente de magnesio incluyen, por ejemplo, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trimetilaluminio, tri-n-butilaluminio, etóxido de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, octoato de dietilaluminio, octoato y cloruro de etilaluminio, cloruro y etóxido de etilaluminio, sus mezclas y similares.

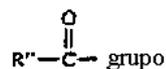
Los componentes de magnesio se forman inmediatamente tras la mezcla de un compuesto de organomagnesio y un compuesto de aluminio, preferentemente en un medio de hidrocarburo.

Entre las fuentes de haluro que se pueden emplear en la presente memoria están los haluros no metálicos activos y los haluros metálicos.

Los haluros no metálicos apropiados vienen representados por la fórmula $R'X$ en la que R' es hidrógeno o un radical orgánico monovalente activo y X es un halógeno. Los haluros no metálicos particularmente apropiados incluyen, por ejemplo, haluros de hidrógeno y haluros orgánicos activos tales como haluros de t-alquilo, haluros de aliilo, haluros de bencilo y otros haluros de hidrocarbilo activos en los que hidrocarbilo es como se ha definido con anterioridad. Por haluro orgánico activo se entiende un haluro de hidrocarbilo que contiene un halógeno lábil al menos como activo, es decir, que se pierde de forma tan fácil como otro compuesto, como el halógeno del cloruro de sec-butilo, preferentemente tan activo como cloruro de t-butilo. Además de los monohaluros orgánicos, se comprende que también se pueden emplear de forma apropiada los dihaluros orgánicos, trihaluros y otros polihaluros que son activos como se ha definido con anterioridad. Los ejemplos de haluros no metálicos activos preferidos incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, cloruro de t-butilo, bromuro de t-amilo, cloruro de aliilo, cloruro de bencilo, cloruro de crotilo, cloruro de carbinilo y metavinilo, bromuro de α -feniletilo, cloruro de difenilo y metilo y similares. Los más preferidos son ácido clorhídrico, cloruro de t-butilo, cloruro de aliilo y cloruro de bencilo.

Los haluros metálicos apropiados que se pueden emplear en la presente memoria incluyen los representados por medio de la fórmula $MR_{y-a}X_a$ en la que M es un metal de los Grupos IIB, IIIA o IVA, de la Tabla Periódica de los Elementos de Mendeleev. R es un radical orgánico monovalente, X es un halógeno, y tiene un valor que corresponde a la valencia de M y tiene un valor de 1 a y . Los haluros metálicos preferidos son haluros de aluminio de fórmula $AlR_{3-a}X_a$ en la que cada R es de manera independiente un grupo hidrocarbilo como se ha definido con anterioridad tal como alquilo; X es un halógeno y a es un número de 1 a 3. Del modo más preferido son haluros de alquilaluminio tal como sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio y bromuro de dietilaluminio, siendo dicloruro de etilaluminio especialmente preferido. Alternativamente, un haluro metálico tal como cloruro estánnico, tricloruro de aluminio o una combinación de tricloruro de aluminio con haluro de alquil aluminio o compuesto de trialquil aluminio pueden resultar preferidos.

Los compuestos apropiados de metal de transición que se pueden emplear en la presente memoria incluyen, por ejemplo, los representados por las fórmulas generales $Tm(OR)_y(X)_x$ o $Tm(OR)_{x-2}O$ en la que Tm es un metal de transición de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica de los Elementos tal y como se publica por parte de Sargent-Welch Scientific Company como número de catálogo S-18806; cada R es hidrocarbilo o



como se ha comentado previamente; R'' es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono; X es un halógeno, preferentemente cloro o bromo; x tiene un valor de cero a un valor igual a la valencia de Tm ; y tiene un valor de cero a un valor igual a la valencia de Tm y la suma de $x+y$ es igual a la valencia de Tm . Entre los compuestos de metales de transición particularmente adecuados se incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetracloruro de vanadio, tetracloruro de circonio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxititanio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

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

(A) al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula $Ti(OR)_xX_{4-x}$ en donde cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, del modo más preferido de 2 a 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4; con

(B) al menos un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo aromático.

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

Otros componentes presentes en la zona de polimerización deberían estar esencialmente libres de impurezas que reaccionen con alquilos de aluminio. Por otra parte, se deben usar cantidades adicionales de un compuesto organometálico como se ha descrito previamente, preferentemente un compuesto de organoaluminio, para reaccionar con dichas impurezas. Además, se comprende que en el catalizador el compuesto de aluminio debería estar en forma de haluro de trialquil aluminio o haluro de alquil aluminio con la condición de que el haluro de alquil aluminio esté sustancialmente libre de dihaluro de alquil aluminio. En los compuestos de aluminio anteriormente mencionados, los grupos alquilo tienen de forma independiente de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono.

Quando se emplean cantidades adicionales de compuesto de aluminio, se pueden añadir al catalizador anteriormente mencionado durante su preparación o se puede mezclar el catalizador deficiente en aluminio con el compuesto de aluminio apropiado antes de la entrada en el reactor de polimerización o, alternativamente, el catalizador deficiente en aluminio y el compuesto de aluminio se pueden añadir al reactor de polimerización como corrientes o adiciones por separado.

El anterior producto de reacción pro-catalítica se prepara preferiblemente en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes del catalizador son preferiblemente tales que cuando se combinan los componentes esenciales del producto de la reacción catalítica, la suspensión resultante es de 0,005 a 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. A título de ejemplos de disolventes orgánicos inertes adecuados se pueden mencionar etano, propano, isobutano, n-butano, n-hexano licuados; los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos, como queroseno, naftas, etc., especialmente cuando están libres de cualquier compuesto olefínico y de otras impurezas, y especialmente aquellos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de -50 °C a 200 °C. También se incluyen como diluyentes inertes apropiados benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno, decalina y similares.

La mezcla de los componentes de procatalizador para proporcionar el producto deseado de la reacción catalítica se prepara ventajosamente bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de -100 °C a 200 °C, preferiblemente de -20 °C a 100 °C, a condición de que el soporte de haluro de magnesio se prepare de tal manera que la temperatura de reacción no exceda de 60 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles de hidrocarburos de los componentes insolubles de hidrocarburos del producto de reacción.

Con el fin de maximizar la eficacia del catalizador, se prepara el procatalizador por medio de mezcla de los componentes del procatalizador en un diluyente líquido inerte en el siguiente orden especialmente preferido: componente de organomagnesio, fuente de haluro, fuente de haluro adicional, si se requiere, compuesto de metal de transición y compuesto de aluminio adicional, si se requiere.

La composición de procatalizador sirve como un componente de la composición de catalizador Ziegler-Natta, en combinación con cocatalizador, y opcionalmente uno o más modificadores de polimerización. El cocatalizador se emplea preferiblemente en una relación molar tomando como base el titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1, pero más preferentemente en una relación molar de 2:1 a 50:1.

El catalizador de polimerización de olefinas se produce por medio de cualquier procedimiento de contacto entre el procatalizador y el cocatalizador. Los componentes de catalizador o sus combinaciones se pueden poner en pre-contacto antes de la polimerización para formar un catalizador en forma pre-activada, o los componentes se pueden poner en contacto simultáneamente con un monómero de olefina en un reactor apropiado. En una modificación, los componentes de catalizador simplemente se mezclan en un recipiente apropiado y el catalizador pre-conformado producido de este modo se introduce en el reactor de polimerización cuando se desea el inicio de la polimerización con fines de reconocimiento del catalizador. En una modificación alternativa, los componentes de catalizador se introducen por separado en el reactor de polimerización, y el catalizador se forma *in situ*.

Las composiciones de cocatalizador para su uso en la presente invención, en el sentido más general, comprenden el producto de reacción de al menos dos reactivos, especialmente uno o más ácidos de Lewis que contienen metal con uno o más reactivos de protonación orgánicos. Debería apreciarse por parte del experto en la técnica, que el producto resultante puede contener una mezcla de especies, que incluyen equilibrios entre diversas especies y compuestos de interconversión dinámicos. En una realización, la mezcla de reacción formada tras la combinación de los reactivos anteriormente mencionados en un diluyente apropiado, preferentemente un hidrocarburo tal como hexano o heptano se prefiere para su uso, en lugar del propio producto de reacción purificado y/o aislado.

Los ácidos de Lewis son compuestos de fórmula: $[M^4A^1_xG_y]_z$, en la que:

M^4 es un metal de los Grupos 2-13, Ge, Sn, o Bi;

A^1 es de manera independiente un ligando aniónico o polianiónico;

x' es un número mayor que cero y menor o igual que 6;

G es una base de Lewis natural, opcionalmente ligada a A¹;

y' es un número de 0-4;

z' es un número de 1 a 10.

- 5 Preferentemente, los ácidos de Lewis son compuestos metálicos de fórmula general: M⁴A¹_xG_y, en la que M⁴ es un metal de los Grupos 2-13, Ge, Sn, o Bi; A¹ es de manera independiente un ligando aniónico; x' es un número entero; y es igual a la valencia de M⁴; G es una base de Lewis neutra; e y' es un número de 0-4. Más preferentemente, M⁴ es Mg, B, Ga, Al, o Zn; A¹ es hidrocarbilo-C₁₋₂₀ o hidrocarbilo con sustitución inerte, especialmente arilo o alquilo C₁₋₁₂. Los sustituyentes inertes preferidos incluyen haluro, trimetilsililo, haloarilo o haloalquilo. Del modo más
10 altamente preferido, M⁴ es aluminio.

Los reactivos de protonación usados en la presente invención para formar cocatalizadores incluyen compuestos de fórmula: [(H-J¹)_z-A²]_{z''}, en la que:

J¹ es NA³, PA³, S, o O.

z'' es 1 o 2,

- 15 A² es hidrocarbilo C₁₋₂₀ o hidrocarbilo sustituido de forma inerte, tri(hidrocarbilo C₁₋₁₀)sililo o uno de sus derivados polivalentes.

A³ es hidrógeno, hidrocarbilo C₁₋₂₀ o hidrocarbilo con sustitución inerte, o un enlace covalente (cuando A² es un grupo de ligando divalente y "z" es uno); y

z''' es un número de 1 a 10.

- 20 Los reactivos de protonación preferidos incluyen compuestos de fórmula: (H-J¹)_zA², en la que J¹ es NA³, PA³, S, o O, y z'' es 1 o 2; y A² es hidrocarbilo C₁₋₂₀ o hidrocarbilo con sustitución inerte, tri(hidrocarbilo C₁₋₄)sililo o uno de sus derivados divalentes, especialmente alilo C₁₋₁₂, 1,4-butileno, tri(alquilo C₁₋₄)sililo o arilo, y A³ es hidrógeno, hidrocarbilo C₁₋₁₀ o hidrocarbilo con sustitución inerte, o un enlace covalente. Los sustituyentes inertes preferidos son haluro, trimetilsililo, haloarilo o haloalquilo.

- 25 Los cocatalizadores especialmente deseados para su uso de acuerdo con la presente invención son los productos de reacción de tri(alquilo C₁₋₂₀)hidroxilano, alcoholes aromáticos fluorados, o sus derivados con sustitución inerte, especialmente fenoles fluorados, con compuestos de trihidrocarbiloaluminio, especialmente compuestos de tri(alquilo C₂₋₂₀)aluminio, del modo más especial compuestos de tri(C₄₋₈ n-alquilo)aluminio. De manera altamente deseable, los cocatalizadores son los correspondientes derivados de siloxidialquilaluminio, derivados de
30 ariloxidialquilaluminio o sus mezclas. El experto artesano apreciará que la mezcla de reacción real comprende un equilibrio de posibles productos, de los cuales los anteriores comprenden un componente.

Descripción Específica del Sistema de Catalizador de Multi-Componente

- Un ejemplo de sistema de catalizador de múltiples componentes incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene magnesio y titanio y un cocatalizador. El procatalizador es un
35 catalizador de Ziegler Natta de MgCl₂ sobre un soporte de titanio caracterizado por una relación molar de Mg:Ti: de 40:1.5. El cocatalizador es un compuesto de alquilo aluminio modificado. El cocatalizador se prepara haciendo reaccionar 3,5-dimetilpirazol (DMP) con tri-n-octilaluminio en un disolvente de hidrocarburo, dando como resultado 3,5-dimetilpirazoldi-n-octilaluminio, en el que la relación de DMP:Al es de aproximadamente 0,95:1. El procatalizador puede tener una relación de Ti:Mg de 1,0:40 a 3,0:40, preferentemente de 1,5:40. Los componentes de
40 procatalizador y cocatalizador se pueden poner en contacto bien antes de entrar en el reactor o bien en el reactor. El procatalizador puede, por ejemplo, ser cualquier otro catalizador de Ziegler Natta a base de titanio. La relación molar de Al:Ti del componente de procatalizador con respecto al componente de cocatalizador puede ser de 2 a 50; en la alternativa, puede ser de 6 a 18. El cocatalizador de tri alquilo aluminio puede estar modificado por otros pirazoles mono-sustituídos, pirazoles di-sustituídos, pirazoles tri-sustituídos, triazoles mono-sustituídos, triazoles di-sustituídos,
45 triazoles tri-sustituídos, t-butildimetilsilanol y otros silanoles. El grupo alquilo sobre el aluminio puede ser C₂-C₁₈.

El procatalizador puede tener una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 y 3,0:preferentemente de 1,5:40. Los componentes de procatalizador y cocatalizador se pueden poner en contacto bien antes de entrar en el reactor o bien en el reactor. La relación molar de Al:Ti del componente de procatalizador con respecto al componente de cocatalizador puede ser de 2 a 50; en la alternativa, puede ser de 6 a 18.

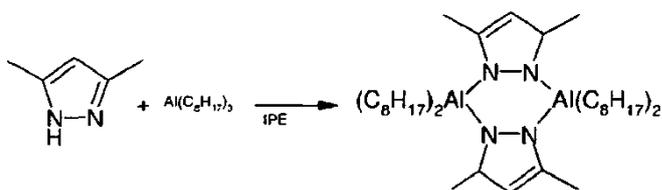
50

Ejemplos

Se comprende que la presente invención es operativa en ausencia de cualquier componente que no se haya divulgado de forma específica. Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar más la invención y no se deben interpretar como limitantes.

5 Catalizador de múltiples componentes

Se preparó un sistema de catalizador de multi-componente a modo de ejemplo de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se añadió una solución que contenía aproximadamente 24 por ciento en peso de tri-n-octilaluminio heptano a una suspensión de 3,5-DMP-H sólido (3,5-dimetilpirazol) en Isopar[®] E. La adición de la solución que contenía aproximadamente 24 por ciento en peso de tri-n-octilaluminio heptano se controló de forma que la temperatura de los reaccionantes permaneciese por debajo de 40 °C. A medida que transcurrió la adición, los ligandos sólidos se disolvieron de forma lenta. La solución se agitó durante aproximadamente dos horas, generando de este modo 7,7 kg de un sistema de catalizador de multi-componente 0,3 M (1,15 por ciento en peso de Al, 11508 ppm de A1), como se muestra a continuación.



15 Ejemplo de la invención 1

Los Ejemplos de Invención 1 y 2 se prepararon de acuerdo con los siguientes procedimientos: Se prepararon copolímeros de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificados usando un sistema de catalizador de multi-componente, como se ha descrito anteriormente, apropiado para (co)polimerizar etileno y uno o más comonómeros de α -olefina, por ejemplo 1-octeno, en un reactor de bucle individual que operaba bajo condición de solución. Los monómeros de etileno y los comonómeros de 1-octeno se combinaron con un disolvente, por ejemplo Isopar[®] E. disponible comercialmente en ExxonMobil. Se purificaron las corrientes de alimentación a partir de impurezas polares tales como agua, monóxido de carbono, compuestos sulfurados y compuestos insaturados tales como acetileno antes de la entrada en el reactor. El reactor fue un reactor de 160,9 litros (42,5 galones) de tipo bucle con trazas de vapor. La mezcla se logró haciendo circular la solución de polímero/catalizador a través de los bucles. La corriente de alimentación penetró en el reactor tanto por la parte inferior como por la parte superior. La temperatura del reactor fue de aproximadamente 195 °C, y la presión del reactor fue de aproximadamente 5,08 MPa (725 psi). Una vez que la solución polimérica abandonó el reactor, se retiró el disolvente con los monómeros de etileno no convertidos y los comonómeros de 1-octeno a partir de la solución polimérica por medio de un sistema de desvolatilización de dos etapas, y después se recicló. La corriente reciclada se purificó antes de penetrar de nuevo en el reactor. Se alimentó la masa fundida polimérica en un extrusor, y el polímero se sometió a formación de pellas. Las pellas se transfirieron a recipientes de separación de pellas donde se retiraron las últimas trazas de disolvente. Después se transfirieron las pellas terminadas a recipientes de almacenamiento. El tiempo de residencia medio del catalizador fue de aproximadamente 7,5 minutos. Las propiedades de los copolímeros de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificados se recogen en la Tabla I.

Los copolímeros de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificados de la invención se procesaron posteriormente por medio de un proceso de extrusión de película soplada en una línea Gloucester con una boquilla Sano de 15,24 cm (6 pulgadas) de diámetro. La boquilla tiene una separación de 1778 μ m (70 milésimas de pulgada). La película se sometió a soplado con una relación de soplado de aproximadamente 2,5 y una altura de línea de congelación de aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas). La anchura de aplanamiento de la película fue de aproximadamente 59,7 cm (23,5 pulgadas), mientras que el espesor de las películas fue de aproximadamente 50,8 μ m (2 milésimas de pulgada). Las condiciones del proceso de extrusión de película soplada se recogen de forma adicional en la Tabla II. El copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado se sometió a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular. La masa fundida caliente emergió a partir de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se sometió a expansión mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío provocó el enfriamiento de la red hasta un estado sólido. Después se colapsó el tubo de película dentro de un bastidor de rodillos con forma de V y se sujetó al final del bastidor para retener el aire del interior de la burbuja. Los rodillos de presión también extrajeron la película de la boquilla. El tubo se cortó y se enrolló en forma de una capa de película individual en un rollo. Las propiedades de las películas de invención 1 y 2 se recogen en la Tabla III.

Ejemplo Comparativo A

El Ejemplo Comparativo A, un polietileno lineal de baja densidad, se preparó por medio de un cocatalizador de trietilaluminio en las mismas condiciones que en el Ejemplo Ilustrativo 1. Las propiedades del Ejemplo Comparativo A se recogen en la Tabla I. El Ejemplo Comparativo A se procesó por medio de un proceso de extrusión de película soplada, como se ha descrito con anterioridad. Las condiciones del proceso de extrusión de película soplada se

recogen en la Tabla II. El Ejemplo Comparativo A se sometió a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular. La masa fundida caliente emergió a partir de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se sometió a expansión mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío provocó el enfriamiento de la red hasta un estado sólido. Después se colapsó el tubo de película dentro de un bastidor de rodillos con forma de V y se sujetó al final del bastidor para retener al aire del interior de la burbuja. Los rodillos de presión también extrajeron la película de la boquilla. El tubo se cortó y se enrolló en forma de una capa de película individual en un rollo. Las propiedades de la película comparativa A se recogen en la Tabla III.

Ejemplo Comparativo B

El Ejemplo Comparativo B es un polietileno lineal de baja densidad comercialmente disponible, DOWLEX™ 2045G, disponible en Dow Chemical Company. Las propiedades de DOWLEX™ 2045G se recogen en la Tabla I. El DOWLEX™ 2045G se procesó por medio de un proceso de extrusión de película soplada, como se ha descrito con anterioridad. Las condiciones del proceso de extrusión de película soplada se recogen en la Tabla II. El DOWLEX™ 2045G se sometió a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular. La masa fundida caliente emergió a partir de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se sometió a expansión mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío provocó el enfriamiento de la red hasta un estado sólido. Después se colapsó el tubo de película dentro de un bastidor de rodillos con forma de V y se sujetó al final del bastidor para retener al aire del interior de la burbuja. Los rodillos de presión también extrajeron la película de la boquilla. El tubo se cortó y se enrolló en forma de una capa de película individual en un rollo. Las propiedades de la película comparativa B se recogen en la Tabla III.

Ejemplo Comparativo C

El Ejemplo Comparativo C, un polietileno lineal de baja densidad, se preparó por medio de un cocatalizador de trietilaluminio en las mismas condiciones que el Ejemplo de la Invención 2. Las propiedades del Ejemplo Comparativo C se recogen en la Tabla I. El Ejemplo Comparativo C se procesó por medio de un proceso de extrusión de película soplada, como se ha descrito con anterioridad. Las condiciones del proceso de extrusión de película soplada se recogen en la Tabla II. El Ejemplo Comparativo C se sometió a extrusión en masa fundida a través de una boquilla circular y anular. La masa fundida caliente emergió a partir de la boquilla formando de este modo un tubo. El tubo se sometió a expansión mediante aire, y al mismo tiempo, el aire frío provocó el enfriamiento de la red hasta un estado sólido. Después se colapsó el tubo de película dentro de un bastidor de rodillos con forma de V y se sujetó al final del bastidor para retener al aire del interior de la burbuja. Los rodillos de presión también extrajeron la película de la boquilla. El tubo se cortó y se enrolló en forma de una capa de película individual en un rollo. Las propiedades de la película comparativa C se recogen en la Tabla III.

Métodos de Ensayo

Los métodos de ensayo empleados en la presente memoria incluyen lo siguiente:

Se midió la densidad (g/cm^3) de acuerdo con ASTM-D 792-03, Método B, en isopropanol. Se midieron las muestras de ensayo en 1 hora de moldeo tras acondicionamiento en un baño de isopropanol a 23 °C durante 8 minutos para lograr un equilibrio térmico antes de la medición. Se moldearon por compresión las muestras de ensayo de acuerdo con ASTM D-4703-00 Anexo A con un período de calentamiento inicial de 5 minutos a aproximadamente 190 °C y una tasa de enfriamiento de 10 °C/minuto para el Procedimiento C. La muestra de ensayo se enfrió hasta 45 °C en la prensa con enfriamiento continuado hasta lograr la condición de "frío al tacto".

Se midió el índice en masa fundida (I_2) (dg/ minutos) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03.

Se midió el índice en masa fundida (I_{10}) (dg/minutos) a 190 °C bajo una carga de 10,0 kg de acuerdo con ASTM D-1238-03.

Se determinaron las distribuciones de ramificación por medio de separación por análisis de cristalización (CRYSTAF); como se describe a continuación en la presente memoria. Se llevó a cabo la separación por análisis de cristalización (CRYSTAF) por medio de una unidad CRYSTAF 200 comercialmente disponible en PolymerChar, Valencia, España. Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a 160 °C (0,66 mg/ml) durante 1 hora y se estabilizaron a 95 °C durante 45 minutos. Las temperaturas de la toma de muestra variaron de 95 a 30 °C a una tasa de enfriamiento de 0,2 °C/minuto. Se usó un detector de infrarrojos para medir las concentraciones de la solución polimérica. Se midió la concentración soluble acumulada a medida que el polímero cristalizaba al tiempo que se disminuyó la temperatura. El derivado analítico del perfil acumulado refleja la distribución de ramificación de cadena corta del polímero.

La temperatura pico CRYSTAF y el área se identifican por medio del módulo de análisis de pico incluidos en el Software CRYSTAF (Versión 2001.b, PolymerChar, Valencia, España). La rutina de identificación de pico de CRYSTAF identifica una temperatura pico como un máximo en la curva dW/dT y el área entre las inflexiones positivas más grandes de un lado del pico identificado en la curva del derivado. Para calcular la curva de CRYSTAF,

los parámetros de procesado preferidos están con un límite de temperatura de 70 °C y con parámetros de suavizado por encima del límite de temperatura de 0,1, y por debajo del límite de temperatura de 0,3.

El Índice de Transpiración de Distribución de Solubilidad (SBDI) es el valor estadístico para la transpiración del método de CRYSTAF que se calcula en base a la siguiente fórmula:

$$SBDI = \int \sqrt[4]{(T - T_w)^4 \cdot w(T)} dT$$

5

$$T_w = \int T \cdot w(T) dT$$

$$\int w(T) dT = 1$$

en la que T es la temperatura, W es la fracción en peso, y T_w es la temperatura media promediada en peso.

10 Se determinó la ramificación de cadena larga de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, tal como cromatografía de permeabilidad de gel acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC-LALLS) y cromatografía de permeabilidad de gel acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV).

El peso molecular medio expresado en peso (M_w) y el peso molecular medio expresado en número (M_n) se determinaron de acuerdo con métodos conocidos en la técnica usando GPC convencional, como se describe con más detalle a continuación.

15 El sistema cromatográfico de permeabilidad de gel consiste en un instrumento de Polymer Laboratories Modelo PL-210 o un instrumento Polymer Laboratories Modelo PL-220. La columna y los compartimientos del carrusel se operaron a 140 °C. Se usaron tres columnas Mixtas-B de Polymer Laboratories de 10 μ m (micras). El disolvente fue 1,2,4-triclorobenceno. Se prepararon las muestras a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 milímetros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Se prepararon muestras por medio de
20 agitación ligera durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado fue de 100 microlitros y el caudal fue de 1,0 ml/minuto.

Se llevó a cabo una calibración de la columna GPC con los patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha con pesos moleculares que varían desde 580 a 8.400.000, dispuesto en 6 mezclas de "cóctel" con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron en
25 Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Se prepararon patrones de poliestireno a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. En primer lugar se procesaron las mezclas de patrones estrechos con el fin de
30 disminuir el componente de peso molecular más elevado para minimizar la degradación. Se convirtieron los pesos moleculares del pico de 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)): $M_{\text{polietileno}} = 0,431 (M_{\text{poliestireno}})$.

Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron usando el software Viscotek TriSEC versión 3.0.

35 Se midió la Fracción de Densidad Elevada (por ciento) por medio de análisis de separación por elución con elevación de temperatura analítica en el documento U.S. 4.798.081 y abreviado en la presente memoria como "ATREF", que se describe con detalles adicionales a continuación. La separación por elución con elevación de temperatura analítica en el documento Patente de Estados Unidos N.º 4.798.081 y Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Blanching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci.,
40 20, 441-455 (1982), que se incorporan por referencia en su totalidad en la presente memoria. La composición a analizar se disolvió en triclorobenceno y se permitió la cristalización en una columna que contenía un soporte inerte (pieza de acero inoxidable) reduciendo lentamente la temperatura hasta 20 °C a una tasa de enfriamiento de 0,1 °C/min. Se equipó la columna con un detector de infrarrojos. Después, se generó la curva de cromatograma ATREF por medio de elución de la muestra polimérica cristalizada a partir de la columna por medio del aumento lento de la temperatura del disolvente de elución (triclorobenceno) de 20 a 120 °C a una tasa de 1,5 °C/minuto.

45 Se determinó la turbidez de acuerdo con ASTM-D 1003.

Se determinó el brillo a 45° de acuerdo con ASTM-2457.

Se midió la Resistencia al Desgarro de Elmendorf de acuerdo con ASTM-D 1922.

Se midió la resistencia a la perforación de acuerdo con ASTM D 5748-95 excepto que la sonda es una bola de acero inoxidable pulida de 1,27 cm (0,5 pulgadas) y la distancia de desplazamiento máximo es de 19,05 cm (7,5 pulgadas).

ES 2 605 732 T3

Se midió la Resistencia al Impacto por Dardo de acuerdo con el ASTM-D 1709-04, Método A.

5 Se midió la reología usando un Espectroscopio Mecánico Dinámico (DMS). Se llevaron a cabo experimentos de DMS a 190 °C en un aparato de Rheometrics ARES equipado con placas paralelas de 25 mm y purga de nitrógeno. La frecuencia se varió entre 0,1 y 100 rad/s. Se ajustó la amplitud de tensión en base a la respuesta de las muestras entre 4 y 8 %. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase, a partir de las cuales se calcularon la viscosidad dinámica (η^*) y $\tan(\delta)$. Se determinó que la relación de viscosidad ($0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}/100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) era la relación de la viscosidad medida a una tasa de cizalladura de 0,1 rad/s con respecto a la viscosidad medida a una tasa de cizalladura de 100 rad/s.

Se midieron las insaturaciones de vinilo de acuerdo con ASTM D-6248-98.

TABLA I

Medición	Método	Unidades	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo Comparativo B	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo Comparativo C
Densidad	ASTM-D 972	g/cm ³	0,9199	0,9204	0,9203	0,911	0,913
I ₂	ASTM-D 1238	dg/min	0,91	0,93	1,02	1,0	1,04
I ₁₀ /I ₂	-	adimensional	7,13	7,98	8,001	7,53	7,86
Fracción de Densidad Elevada	ATREF-DV	%	7,530 (16,6)	20,8	15,8	17,3	18,6
SBDI	CRYSTAF	°C	119,97 (17,4)	17,9	17,9	20,9	21,1
M _n	GPC	g/mol	34100	31300	29900	31000	28210
M _w	GPC	g/mol	117200	121100	117300	117000	119400
M _z	GPC	g/mol	303500	362000	367800	309900	361000
M _w /M _n	GPC	adimensional	3,44	3,87	3,92	3,77	4,23
M _z /M _p	GPC	adimensional	2,59	2,99	3,14	2,64	3,02
Insaturaciones de Vinilo	IR	por 1000 C's	0,28	0,36	0,40	0,26	0,32
Relación de Viscosidad (0,1rad*s ⁻¹ /100 rad*s ⁻¹)	DMS	adimensional	4,6	5,5	5,4	4,7	5,0

Tabla II

Medición	Método	Unidades	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo Comparativo B	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo Comparativo C
Temperatura Aire @ anillo	Película Soplada	°C (°F)	8,3 (47)	8,3 (47)	8,3 (47)	8,9 (48)	8,3 (47)
Amperaje	Película Soplada	% Corriente de Carga Completa	55	53,4	53,3	54,8	52,8
Velocidad de Línea	Película Soplada	m/min (pie/min)	24,93 (81,8)	24,90 (81,7)	25,02 (82,1)	24,23 (79,5)	24,72 (81,1)
Presión de Masa Fundida	Película Soplada	MPa (psi)	27,3 (3900)	26,4 (3770)	26,1 (3730)	27,8 (3970)	24,6 (3520)
Temperatura de Masa Fundida	Película Soplada	°C (°F).	244 (472)	240 (464)	238 (461)	241 (465)	237 (458)
RPM	Película Soplada	rpm	89	86,2	82,9	86,7	86,7
Tasa	Película Soplada	kg/h (libras/hora)	85,46 (188,4)	85,46 (188,4)	85,46 (188,4)	85,32 (188,1)	85,55 (188,6)

Tabla III

Medición	Método	Unidades	Ejemplo de la invención 1	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo Comparativo B	Ejemplo de la invención 2	Ejemplo Comparativo C
Espesor de Película	Relleno Soplado	μm (milésima de pulgada)	52,07 (2,05)	52,07 (2,05)	51,82 (2,04)	53,34 (2,10)	52,07 (2,05)
Resistencia A al Impacto por Dardo Normalizada	ASTM-D 1709	$\text{g}/\mu\text{m}$ (g/milésima de pulgada)	9,40 (241)	7,29 (187)	7,64 (196)	11,4 (292)	8,27 (212)
Resistencia a la Perforación	Método DOW 101588	KN/m^2 (pie-libra/pulgada ³)	209790,8 (235,2)	165415,4 (185,86)	223763,8 (251,42)	100.570,0 (113)	93450,0 (105)
Resistencia al Desgarro de Elmendorf Normalizada en la Dirección de la Máquina	ASTM-D 1922	$\text{g}/\mu\text{m}$ (g/milésima de pulgada)	16,0 (411)	17,9 (459,7)	17,6 (452,2)	19,3 (495)	20,1 (516)
Brillo a 45°	ASTM-D 2457	brillo	80	70,47	68,01	73	64
Turbidez (incluyendo tanto interna como externa)	ASTM-D 1003	%	5,87	8,1	8,28	9,7	11,7

REIVINDICACIONES

1. Una película de polietileno que consiste en:

5 un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, en el que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8;

en la que dicha película tiene una resistencia al impacto por dardo normalizada igual o mayor que $(6666 - 7012 * densidad)$ g/milésima de pulgada, una resistencia al desgarro normalizada igual o mayor

que $(440 * e^{-\frac{(densidad-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$ g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 10 por ciento.

10 en la que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado es el producto de reacción de copolimerización de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente en un reactor individual

15 y aditivos opcionales, seleccionados entre el grupo que consiste en agentes antiestáticos, mejoradores de color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes, coadyuvantes de procesado, estabilizadores, sus mezclas y sus combinaciones, en la que la cantidad de aditivos es menor que 5 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla.

2. La película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene un espesor dentro del intervalo de 10 a 75 μ m.

20 3. La película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha película tiene una resistencia al impacto por dardo normalizada igual o mayor que $(6690 - 7012 * densidad)$ g/milésima de pulgada, una resistencia al

desgarro normalizada igual o mayor que $(470 * e^{-\frac{(densidad-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$ g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 8 por ciento.

4. La película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado es un copolímero de etileno-1-octeno.

25 5. La película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los aditivos están seleccionados entre el grupo que consiste en agentes antiestáticos, mejoradores de color, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes, coadyuvantes de procesado, estabilizadores, agentes de neutralización, sus mezclas y sus combinaciones.

6. Un artículo que comprende:

30 una película de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

7. Un método para producir una película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de:

35 proporcionar un copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado, en el que dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado tiene una densidad dentro del intervalo de 0,910 a 0,930 g/cm³, una distribución de peso molecular dentro del intervalo de 2,8 a 3,8, un índice en masa fundida (I_2) dentro del intervalo de 0,3 a 4 g/10 min, y una relación de I_{10}/I_2 dentro del intervalo de 6,5 a 7,8;

procesar dicho copolímero de etileno/ α -olefina heterogéneamente ramificado por medio de un proceso de extrusión de película soplada o un proceso de extrusión de película moldeada; y

40 formar de este modo dicha película que tiene una resistencia el impacto por dardo normalizada igual o mayor que $(6666 - 7012 * densidad)$ g/milésima de pulgada, una resistencia a la perforación normalizada igual o mayor que

$(440 * e^{-\frac{(densidad-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$ g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de un 3 a 10 por ciento; en el que dicho copolímero de etileno/[alfa]-olefina heterogéneamente ramificado es el producto de reacción de copolimerización de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina en presencia de un sistema de catalizador de multi-componente en un reactor individual.

8. El método de producción de una película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la película tiene un espesor dentro del intervalo de 10 a 75 μm .

9. El método de producción de una película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha película tiene una resistencia al impacto por dardo normalizada igual o mayor que $(6690 - 7012 * \text{densidad})$ g/milésima de

5 pulgada, una resistencia al desgarro normalizada igual o mayor que $(470 * e^{\frac{-(\text{densidad}-0,915)^2}{2*(0,00949)^2}})$ g/milésima de pulgada, y una turbidez dentro del intervalo de 3 a 8 por ciento.

10. El método de producción de una película de polietileno de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho copolímero de etileno/[alfa]olefina heterogéneamente ramificado es un copolímero de etileno-1-octeno.

11. Una película de multicapa que comprende:

10 al menos una capa de película de polietileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5.