

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 733**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2013 PCT/CA2013/001024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14100889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013 E 13867708 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2935456**

54 Título: **Composiciones de mezcla de polietileno y película**

30 Prioridad:

24.12.2012 CA 2800056

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

30.11.2017

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.
(100.0%)
Avenue de la Gare 14
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**LAM, PATRICK;
KER, VICTORIA y
GRABOW, KAREN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 733 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

Composiciones de mezcla de polietileno y película

5 **Campo técnico**

Se presenta una mezcla polimérica que tiene buena capacidad de procesamiento, buen equilibrio de tenacidad-rigidez y que muestra buenas propiedades ópticas cuando se le da forma de películas. Una mezcla polimérica comprende 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición CDB1₅₀ de 45 a 75 % en peso determinado por TREF; y que satisface al menos una de las siguientes relaciones:

- 15 i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;
 ii) δ^{XO} de 55° a 70°;
 iii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$; y
 iv) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a a δ^{XO} de 55° a 70°.

- 20 El equilibrio de la mezcla polimérica comprende un segundo copolímero de polietileno que es diferente del primer copolímero de polietileno.

Antecedentes de la técnica

- 25 La búsqueda de productos de polietileno que tienen un equilibrio mejorado entre las propiedades físicas y la capacidad de procesamiento ha conducido al desarrollo de productos que tienen una capacidad de salida mejorada y propiedades de uso final tales cada vez mejores, tales como propiedades de desgarrar de película o de impacto al dardo mejoradas.

- 30 La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099 trata polietileno lineal de bajo índice de fluidez (MFR) y polietileno lineal de alto índice de fluidez (MFR), que se distinguen por una I_{21}/I_2 de menos de 30 y una I_{21}/I_2 de más de 30 respectivamente.

- 35 Las resinas que tienen tanto una distribución del peso molecular estrecha como un índice de fluidez bajo son bien conocidas e incluyen resinas producidas con catalizadores de metalloceno y catalizadores de fosfinimina. Tales resinas incluyen, por ejemplo, Exceed 1018™ de ExxonMobil y las descritas en la patente de Estados Unidos N.º 5.420.220 y la solicitud de patente canadiense N.º 2.734.167. Estas resinas se pueden transformar en películas que tienen un buen equilibrio entre las propiedades físicas y las ópticas, pero pueden ser difíciles de procesar en ausencia de coadyuvantes del procesamiento, como indica, por ejemplo, una capacidad de producción relativamente baja en una línea de película soplada.

- 45 Las resinas que tienen un índice de fluidez más alto son más atractivas para los productores de películas porque generalmente son más fáciles de procesar. Las patentes de Estados Unidos n.º 6.255.426 y 6.476.171 la publicación de solicitud de patentes de Estados Unidos n.º 2011/0003099 describen cada una la producción y el uso de resinas que tienen índices de fluidez que son superiores a 30 y que tienen distribuciones del peso molecular moderadamente amplias. Se cree que las resinas contienen cantidades significativas de ramificación de cadena larga. Los polímeros divulgados en las patentes de Estados Unidos números 6.255.426 y 6.476.171 se fabrican con un catalizador de bis-indenil zirconoceno unido y tienen un índice de amplitud de distribución de la composición mayor que 75 %. En la bibliografía de patentes se ha hecho referencia a las resinas como polímeros Enable™ (véanse por ejemplo, los polímeros de ejemplo divulgados en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099) y, aunque las resinas eran relativamente fáciles de procesar, también mantuvieron un buen equilibrio entre las propiedades de resistencia y rigidez cuando se soplaron en película. Por ejemplo, las películas tenían propiedades físicas que eran comparables a las de los materiales Exceed 1018 a pesar de su mejor comportamiento pseudoplástico. Los polímeros divulgados en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099, incluyen una nueva resina de calidad "Enable" que tiene un índice de fusión bajo ($I_2 = 0,3$), un índice de fluidez relativamente alto (I_{21}/I_2 es de 46-58) y una distribución del peso molecular moderadamente ancha (por ejemplo, I_{21}/I_2 es 3,4). Los polímeros también tienen un solo pico en el perfil TREF, con un T(75)-T(25) de menos de 4 °C.

- 60 La manipulación del perfil de distribución del comonomero ha proporcionado también nuevas arquitecturas del copolímero de etileno en un esfuerzo por mejorar el equilibrio entre las propiedades físicas y la capacidad de procesamiento del polímero.

- 65 Generalmente es el caso de que los catalizadores de metalloceno y otros denominados "catalizadores de sitio único" normalmente incorporan comonomero de manera más uniforme que los catalizadores Ziegler-Natta convencionales cuando se usan para la copolimerización catalítica de etileno con alfa-olefinas. Este hecho se demuestra a menudo

mediendo el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) para copolímeros de etileno correspondientes. La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI₅₀) puede encontrarse en la publicación de PCT WO 93/03093 y en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075. El CDBI₅₀ se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero basadas en su solubilidad (y, por lo tanto, su contenido de comonómeros). Por ejemplo, se puede usar el fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) como se describe en Wild et al. J. Poly. Sci., poli Phys. Ed. Volumen 20, pág. 441, 1982. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el CDBI₅₀ se determina estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonómero en cada lado de la mediana. En general, los catalizadores Ziegler-Natta producen copolímeros de etileno con un CDBI₅₀ menor que el de un catalizador de sitio único a una densidad similar consistente con un copolímero ramificado de forma heterogénea. Típicamente, se observa una pluralidad de picos prominentes para tales polímeros en un análisis de TREF (fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura). Tales picos son consistentes con la presencia de material ramificado de forma heterogénea, que incluye generalmente una fracción altamente ramificada, una fracción de ramificación media y una fracción de densidad más alta que tiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. Por el contrario, los metalocenos y otros catalizadores de sitio único, producirán con mayor frecuencia copolímeros de etileno que tienen un CDBI₅₀ superior al de un catalizador de Ziegler-Natta a una densidad similar y que a menudo contienen un único pico prominente en un análisis TREF, consistente con un copolímero ramificado de forma homogénea.

A pesar de lo anterior, se han desarrollado métodos para acceder a composiciones de copolímero de polietileno que tienen una distribución de comonómero ampliada (es decir, más similar a Ziegler-Natta), mientras que, de otro modo, mantienen características de producto típicas de metaloceno y de resina de catalizador de sitio único, tales como una resistencia al impacto por dardo alta para una película soplada. Tales resinas se pueden hacer, por ejemplo, usando una mezcla de catalizadores de metaloceno en un solo reactor, usando una pluralidad de reactores de polimerización en diferentes condiciones de polimerización o mezclando copolímeros de etileno producidos con metaloceno.

Las Patentes de Estados Unidos n.º 5.382.630, 5,382,631 y el documento WO 93/03093 describen composiciones de mezcla de polietileno que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias o estrechas y distribuciones de comonómeros amplias o estrechas. Por ejemplo, una mezcla puede tener una distribución del peso molecular estrecha, al tiempo que tiene una distribución de la composición bimodal. Como alternativa, una mezcla puede tener una distribución del peso molecular amplia al tiempo que tiene, simultáneamente, una distribución de composición unimodal. Las mezclas se hacen mezclando en estado fundido dos resinas de polietileno con pesos moleculares similares o diferentes y contenidos de comonómero similares o diferentes, en las que cada resina se forma usando un catalizador de metaloceno en un reactor en fase gaseosa.

La patente de Estados Unidos n.º 5.548.014 describe mezclas de resina catalizada por metaloceno, en las que un componente tiene un peso molecular alto, mientras que el otro componente tiene un peso molecular bajo. Las mezclas son adecuadas en la fabricación de adhesivos termofusibles.

La patente de Estados Unidos n.º 7.018.710 divulga mezclas que comprenden un componente de alto peso molecular que tiene un contenido de comonómero alto y un componente de peso molecular bajo que tiene un contenido de comonómero bajo. La mezcla de copolímeros de etileno, que surge del uso de un catalizador de metaloceno en un proceso en cascada de reactor doble en el que cada reactor se hace funcionar en diferentes condiciones (por ejemplo, un reactor de fase gaseosa -fase de suspensión en cascada), muestra dos máximos distintos en un fractograma TREF. Los polímeros se aplicaron como una capa de sellado en una película termosellable.

Un sistema catalizador mixto que contiene un "incorporador de comonómero malo" y un "incorporador de comonómero bueno" se divulga en las patentes de Estados Unidos n.º 6.828.394 y 7.141.632. El catalizador que incorpora comonómero malo puede ser un metaloceno que tiene al menos un ligando ciclopentadienilo de anillo fusionado, tal como un ligando indenilo, con sustitución apropiada (por ejemplo, sustitución de alquilo en la posición 1). El catalizador que incorpora comonómero bueno se seleccionó de una serie de metalocenos bien conocidos y que generalmente estaban menos estéricamente cargados hacia el extremo frontal de la molécula que el incorporador de comonómero malo. Estos sistemas catalizadores mixtos produjeron copolímeros de polietileno que tenían una distribución TREF bimodal en la que dos picos de elución estaban bien separados entre sí, consistente con la presencia de componentes de densidad más alta y más baja. Los catalizadores mixtos también produjeron copolímero de etileno que tenía una distribución del peso molecular más amplia con respecto al copolímero de etileno hecho con cualquiera de los catalizadores de componente de metaloceno único.

Un sistema catalizador mixto que comprende tres catalizadores de metaloceno distintos se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 6.384.158. Se obtuvieron copolímeros de etileno que tenían distribuciones de pesos moleculares ampliadas cuando se usaban estos sistemas catalíticos para polimerizar etileno con una alfa-olefina tal como 1-hexeno.

65

- La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0212315 describe un copolímero de etileno lineal que tiene un perfil de distribución de comonomero bimodal o multimodal medido usando técnicas de DSC, TREF o CRYSTAF. Los copolímeros mantienen una alta resistencia al impacto por dardo cuando son soplados en película y son relativamente fáciles de procesar como lo indica un índice de adelgazamiento por cizalladura reducido, con respecto a los copolímeros de etileno que tienen un perfil de distribución de comonomero unimodal. Las composiciones de copolímero de etileno de ejemplo, que tienen un índice de fluidez de menos de 30, se hacen en un solo reactor de fase gaseosa empleando un sistema catalizador mixto que comprende un catalizador de metaloceno y un catalizador de metal de transición tardío.
- La patente de Estados Unidos n.º 7.534.847 demuestra que el uso de un catalizador de metal de transición basado en cromo da un copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomero bimodal (como se indica mediante CRYSTAF) con un CDBI inferior al 50 % en peso (véase la Tabla 1 de la patente de Estados Unidos n.º 7.534.847). La patente muestra que los copolímeros pueden tener una distribución del peso molecular de 1 a 8, cantidades significativas de insaturación de grupos vinilo, ramificación de cadena larga y cantidades específicas de grupos metilo según se mide mediante fraccionamiento CRYSTAF.
- La patente de Estados Unidos n.º 6.932.592 describe copolímeros de etileno de densidad muy baja (es decir, < 0,916 g/cm³) producidos con un catalizador de metaloceno bis-Cp voluminoso no unido. Un metaloceno preferente es dicloruro de bis (1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio. Los ejemplos muestran que, en la fase gaseosa, las versiones soportadas de este catalizador producen copolímero a partir de etileno y 1-hexeno, que tiene un CDBI de entre 60 y 70 % y una distribución de comonomero bimodal según se mide mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF).
- La patente de Estados Unidos n.º 6.420.507 describe un copolímero de etileno de baja densidad que tiene una distribución del peso molecular estrecha (es decir, de 1,5 a 3,0) y un perfil de TREF bimodal. La polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa utilizando un catalizador denominado de "geometría restringida" que tiene un ligando indenilo.
- Las patentes de Estados Unidos n.º 6.248.845, 6.528.597, 7.381.783 y la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0108768 describen que se puede usar un metaloceno de ligando voluminoso basado en hafnio y una cantidad pequeña de circonio para proporcionar un copolímero de etileno/1-hexeno que tiene un perfil de TREF bimodal. Se enseña que los compuestos precursores de cloruro de hafnio usados para sintetizar los catalizadores de metaloceno voluminosos están contaminados con una cantidad pequeña de cloruro de circonio o que se puede añadir deliberadamente cloruro de circonio. Las cantidades de cloruro de circonio presentes oscilan entre 0,1 % en moles y 5 % en moles. Por lo tanto, los catalizadores de hafnoceno finales contienen cantidades pequeñas (es decir, de 0,1 a 5 % en moles) de sus análogos de circonoceno. Dado que los catalizadores a base de circonio pueden tener una actividad superior con respecto a sus análogos de hafnio, es posible que los productos fabricados tengan una contribución significativa de las especies de circonoceno. Si este es el caso, tal vez no sea sorprendente que se produzca un perfil bimodal de TREF. La patente proporciona datos para aplicaciones de películas fundidas y sopladas que muestran que, en comparación con las resinas de tipo Exceed, los polímeros son más fácilmente extruidos, con menor carga del motor, mayor rendimiento y presión de descarga reducida. Las resinas dan una película fundida con valores de desgarro altos y una película soplada con valores de impacto por dardo altos.
- Las patentes de Estados Unidos números 6.956.088, 6.936.675, 7.179.876 y 7.172.816 divulgan que el uso de un catalizador de hafnio de ligando voluminoso "sustancialmente único" proporciona una composición de copolímero de etileno que tiene un CDBI inferior al 55 %, especialmente inferior al 45 % según lo determinado mediante CRYSTAF. Cabe recordar que se espera que los catalizadores de hafnoceno derivados del cloruro de hafnio tengan contaminantes de zirconoceno presentes en cantidades bajas. Las patentes de Estados Unidos n.º 6.936.675 y 7.179.876 enseñan además que el CDBI podría cambiarse en condiciones de temperatura diferentes cuando se usan catalizadores de hafnoceno. La polimerización a temperaturas más bajas dio un copolímero de etileno que tenía un índice de anchura de distribución de la composición más amplio (CDBI) con respecto a los polímeros obtenidos a temperaturas más altas. Por ejemplo, el uso de los catalizadores de dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio o difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio en un reactor de fase gaseosa para la copolimerización de etileno y 1-hexeno a ≤ 80 °C dio copolímeros que tenían un CDBI de entre 20 y 35 %, en comparación con los valores de CDBI de entre 40 y 50 % para copolímeros obtenidos a 85 °C. Los polímeros revelados pueden, en ciertas relaciones de estiramiento, proporcionar películas que tienen un valor de desgarro en la dirección de la máquina superior a 500 g/mil, una resistencia al impacto por dardo superior a 500 g/mil, así como buena rigidez. Los polímeros también tienen buena capacidad de procesamiento. Mezclas de polímeros del tipo que se acaba de describir con diversos polietilenos diferenciados, tales como, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de muy baja densidad se divulgan en la patente de Estados Unidos n.º 8.247.065.
- La patente de Estados Unidos n.º 5.281.679 describe catalizadores de metaloceno de bis-ciclopentadienilo que tienen sustituyentes de carbono secundarios o terciarios en un anillo de ciclopentadienilo. Los catalizadores proporcionan materiales de polietileno con un peso molecular más amplio durante la polimerización en fase gaseosa.

Los catalizadores de metalloceno de ligando voluminoso unidos cíclicos se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 6.339.134 y 6.388.115, que facilitan el procesamiento de los polímeros de etileno.

5 Se utiliza un catalizador de hafnoceno en la patente de Estados Unidos n.º 7.875.690 para dar un copolímero de etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. El copolímero tiene una denominada "distribución de composición ortogonal amplia" que imparte propiedades físicas mejoradas y niveles bajos de sustancias extraíbles. Una distribución de composición ortogonal amplia es aquella en la que el comonomero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular. Los copolímeros tenían una densidad de al menos 0,927 g/cm³. Los copolímeros de polietileno que tienen una distribución de composición ortogonal amplia de forma similar pero una densidad más baja se describen en la patente de Estados Unidos n.º 8.084.560 y la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0040041A1. De nuevo se emplea un catalizador de hafnoceno en un reactor de fase gaseosa para dar el copolímero de etileno.

15 La patente de Estados Unidos n.º 5.525.689 también divulga el uso de un catalizador de metalloceno basado en hafnio para su uso en la polimerización de olefinas. Los polímeros tenían una relación de I_{10}/I_2 de 8 a 50, una densidad de 0,85 a 0,92 g/cm³, un M_w/M_n de hasta 4,0, y se hicieron en fase gaseosa.

20 La patente de Estados Unidos n.º 8.114.946 divulga copolímeros de etileno que tienen una distribución del peso molecular (M_w/M_n) que van desde 3,36 hasta 4,29, una incorporación inversa de comonomero y contienen niveles bajos de ramificación de cadena larga. Los índices de fluidez de los polímeros divulgados están, generalmente, por debajo de aproximadamente 30. Se utiliza un catalizador de metalloceno de ciclopentadienilo/fluorenilo unido que tiene un grupo colgante insaturado para fabricar los copolímeros de etileno. La solicitud de patente no menciona las películas o las propiedades de la película.

25 La patente de Estados Unidos n.º 6.469.103 trata de composiciones de copolímero de etileno que comprenden un primer y un segundo componente de copolímero de etileno. Los componentes individuales se definen utilizando métodos analíticos ATREF-DV que muestran una estructura bimodal o multimodal con respecto a la colocación de comonomeros. Las composiciones tienen un valor de I_{10}/I_2 superior a 6,6 y una distribución del peso molecular relativamente estrecha (es decir, M_w/M_n es menor o igual que 3,3) consistente con la presencia de ramificación de cadena larga. Los polímeros se preparan utilizando un sistema de reactor de doble solución con catalizadores mixtos.

35 Un proceso para preparar composiciones de polímero de etileno que implican el uso de al menos dos reactores de polimerización se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6.319.989. Los copolímeros de etileno tienen una distribución del peso molecular mayor que 4,0 y muestran dos picos cuando se someten a un fraccionamiento de análisis por cristalización (CRYSTAF).

40 La patente de Estados Unidos n.º 6.462.161 describe el uso de un catalizador de tipo de geometría restringida o un catalizador de metalloceno bis-Cp unido para producir, en un solo reactor, una composición de poliolefina que tiene ramificación de cadena larga y un máximo de peso molecular que se produce en la parte de la composición que tiene el contenido de comonomero más alto (es decir, una distribución inversa del comonomero). Las composiciones hechas con un catalizador de geometría restringida tienen perfiles de TREF multimodales y distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (por ejemplo, las resinas de ejemplo tienen un M_w/M_n de 2,19 a 3,4, véase la Tabla 1 en la sección de ejemplos de la patente de Estados Unidos n.º 6.462.161). Las composiciones hechas con un catalizador de metalloceno bis-Cp unido tienen perfiles de TREF complejos y una distribución del peso molecular algo más amplia (por ejemplo, las resinas ilustradas tienen un M_w/M_n de 3,43 o 6,0, véase la Tabla 1 en la sección de ejemplos de la patente de Estados Unidos n.º 6.462.161).

50 Los copolímeros de etileno se enseñan en la patente de Estados Unidos n.º 7.968.659 que tienen un índice de fusión de 1,0 a 2,5, un M_w/M_n de 3,5 a 4,5, un módulo elástico de fusión $G'(G''= 500 \text{ Pa})$ de 40 a 150 Pa y una energía de activación de flujo (E_a) en el intervalo de 28 a 45 kJ/mol. Se usan catalizadores de geometría restringida para hacer las composiciones poliméricas en la fase gaseosa.

55 La patente de Estados Unidos n.º 7.521.518 describe el uso de un catalizador de geometría restringida para dar una composición de copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomero inversa determinada mediante varios parámetros de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) y una distribución del peso molecular de 2,5 a 10. La polimerización se lleva a cabo en la fase en suspensión. Las mezclas de la composición de copolímero se describen en la patente de Estados Unidos n.º 7.166.676.

60 La patente de Estados Unidos n.º 5.874.513 describe que el uso de una mezcla de componentes que dan lugar a un catalizador de metalloceno soportado puede, en un reactor de fase gaseosa, dar un copolímero de etileno con una homogeneidad de distribución del comonomero reducida. La patente define un parámetro de distribución de la composición C_b que es representativo de la distribución de los comonomeros dentro de la composición polimérica. El análisis TREF de la composición de copolímero mostró una distribución bimodal.

65

La patente de Estados Unidos n.º 6.441.116 describe una película que comprende un copolímero de etileno con una curva de distribución de la composición obtenida mediante TREF que tiene cuatro áreas distintas, incluyendo una zona de definición de pico que se atribuye a un componente altamente ramificado.

- 5 Un copolímero de etileno/alfa-olefina producido con un catalizador de Ziegler-Natta y que tiene más de aproximadamente 17 por ciento en peso de una fracción de alta densidad, determinada por métodos de análisis TREF y una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de menos de aproximadamente 3,6 se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.487.938. La fracción de alta densidad tiene poca ramificación de cadena corta, mientras que el resto de la composición de copolímero se denomina fracción que contiene ramificación de cadena corta. Por lo tanto, los datos son consistentes con una distribución bimodal de la incorporación de comonomero en el copolímero de etileno.

- 10 La patente de Estados Unidos n.º 6.642.340 describe un copolímero de etileno que tiene una relación específica entre un índice de fluidez y la tensión en fusión. Los polímeros comprenden además entre 0,5 y 8 % en peso de un componente que eluye a no menos de 100 °C en un análisis TREF.

- 15 La patente de Estados Unidos n.º 6.359.072 describe una mezcla polimérica que comprende de 10 a 90 % en peso de un primer polietileno que tiene una distribución del peso molecular de 1,5 a 3 y un índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) de 50 a 80 por ciento y de 90 a 10 % en peso de un segundo polietileno que tiene una distribución del peso molecular de 3,5 a 15 y un CDBI de 75 a 95 por ciento. Cuando se sopla en películas, la mezcla polimérica tiene propiedades ópticas mejoradas con relación a la película obtenida a partir del primer o segundo polietileno solo.

- 20 La patente de Estados Unidos n.º 5.530.065 describe una mezcla polimérica de un polímero de catalizador de metalloceno que tiene una distribución del peso molecular estrecha y una distribución de comonomeros estrecha y un polímero catalizado por Ziegler-Natta que tiene una distribución del peso molecular amplia y una distribución de comonomeros amplia. Las mezclas poliméricas dan lugar a películas que tienen buenas propiedades de termosellado. De forma análoga, las patentes de Estados Unidos números 5.844.045, 5.869.575 y 5.677.383 divulgan que las mezclas de resina heterogéneamente ramificada preparada con catalizadores de Ziegler-Natta convencionales con resina ramificada de forma homogénea preparada con un catalizador de geometría restringida son también adecuadas para preparar películas.

- 25 Es bien conocido mezclar polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE) con polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) con el fin de mejorar la capacidad de procesamiento del polímero de LLDPE (para un ejemplo de una mezcla de este tipo véase el documento WO 95/25141). Sin embargo, tales mezclas normalmente tienen una tenacidad y una resistencia al impacto bajas en relación con el LLDPE no mezclado.

- 30 Para una descripción de mezclas que comprenden un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene un MFR alto y un CDBI elevado, incluyendo mezclas con HPLDPE y de películas que comprenden dichas mezclas, véanse: el documento WO 2011/129956, las patentes de Estados Unidos números 7.951.873, 7.601.409, 7.235.607, 8.080.294 y las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2006/0188678, US 2011/0165395, US 2012/0100356, 2011/0003099, 2007/0260016.

- 35 Todavía hay potencial para nuevas composiciones de mezcla que exhiban un buen equilibrio entre las propiedades físicas y una capacidad de procesamiento buena.

- 40 Recientemente, los inventores han desarrollado una nueva composición polimérica que tiene buena capacidad de procesamiento y buenas propiedades físicas. La composición polimérica, que puede fabricarse con un catalizador de fosfinimina, tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 1,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,0, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ de 35 a 70 % en peso determinado por TREF. A continuación, los inventores informan sobre mezclas poliméricas que comprenden una composición polimérica similar y han descubierto que la composición de copolímero mejora las propiedades de resistencia a la fusión, comportamiento pseudoplástico y de impacto por dardo cuando se mezclan con otros polietilenos lineales de baja densidad y produce un buen equilibrio rigidez-tenacidad y buenas propiedades ópticas cuando las mezclas que comprenden la composición de copolímero se convierten en películas.

- 45 El uso de catalizadores de fosfinimina para la polimerización de olefinas en fase gaseosa es la materia objeto de la patente de Estados Unidos n.º 5.965.677. El catalizador de fosfinimina es un compuesto organometálico que tiene un ligando fosfinimina, un ligando del tipo ciclopentadienilo y dos ligandos activables, y que está soportado sobre un soporte en partículas adecuado, tal como sílice. Los catalizadores ilustrados tenían la fórmula $CpTi(N=P(tBu)_3)X_2$, en la que X era Cl, Me o Cl y -O-(2,6-iPr-C₆H₃).

- 60 En la solicitud de patente CA en trámite junto con la presente n.º 2.734.167 se demostró que los catalizadores de fosfinimina adecuadamente sustituidos daban copolímeros de distribución del peso molecular estrecha que, cuando

se convirtieron en película, mostraban un buen equilibrio de las propiedades ópticas y físicas.

Los polímeros y las películas fabricadas en fase gaseosa utilizando diversos catalizadores de sitio único, incluyendo los llamados catalizadores de "fosfinimina", se divulgaron en Advances in Polyolefins II, Napa, California - October 24 - 27, 1999 ("Development of NOVA's Single Site Catalyst Technology for use in the Gas Phase Process"- I. Coulter; D. Jeremic; A. Kazakov; I. McKay).

En una divulgación realizada en la 2002 Canadian Society for Chemistry Conference ("Ciclopentadienil Phosphinimina Titanium Catalysts - Structure, Activity and Product Relationships in Heterogeneous Olefin Polymerization." R.P. Spence; I. McKay; C. Carter; L. Koch; D. Jeremic; J. Muir; A. Kazakov. NOVA Research and Technology Center, CIC, 2002), se demostró que los catalizadores de fosfinimina que portaban ligandos de ciclopentadienilo e indenilo sustituidos de forma diversa eran activos hacia la polimerización en fase gaseosa de etileno cuando estaban en forma soportada.

La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0045406 desvela un catalizador de fosfinimina soportado que comprende un ligando indenilo sustituido con C_6F_5 . El catalizador se activó con un activador iónico que tenía un protón activo para su uso en la polimerización de etileno con 1-hexeno.

La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2006/0122054 divulga el uso de una formulación de doble catalizador, un componente de la cual es un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando indenilo sustituido con n-butilo. La patente se refiere a la formación de resinas bimodales adecuadas para aplicación en tuberías.

Divulgación de la invención

Se proporcionan mezclas poliméricas que tienen buena capacidad de procesamiento, buen equilibrio de tenacidad-rigidez y que muestran buenas propiedades ópticas cuando se convierten en películas.

Se proporciona una mezcla polimérica que comprende un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición $CDBI_{50}$ de 45 % en peso a 75 % en peso determinado por TREF y que satisface al menos una de las siguientes relaciones:

- i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;
- ii) δ^{XO} de 55° a 70°;
- iii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$; y
- iv) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a a δ^{XO} de 55° a 70°.

Se proporciona una mezcla polimérica que comprende 5-99 % en peso basado en el peso total de la mezcla polimérica, de un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición $CDBI_{50}$ de 45 % en peso a 75 % en peso determinado mediante TREF y que satisface al menos una de las siguientes relaciones:

- i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$;
- ii) δ^{XO} de 55° a 70°;
- iii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$; y
- iv) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a a δ^{XO} de 55° a 70°.

Se proporciona una mezcla polimérica que comprende: a) 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición $CDBI_{50}$ de 45 % en peso a 75 % en peso determinado mediante TREF y que satisface adicionalmente la relación: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; y b) 95-5 % en peso de un segundo copolímero de polietileno que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) diferente del primer copolímero de polietileno y que tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,2 a 5,0 g/10 min, y un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de menos de 35.

Se proporciona una mezcla polimérica que comprende: a) 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 1,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición $CDBI_{50}$ de 45 % en peso a 75 % en peso determinado mediante TREF y que satisface adicionalmente la relación: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; y b) 95-5 % en peso de un segundo copolímero de polietileno que es

un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,2 a 5,0 g/10 min, y un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de menos de 32.

- 5 Se proporciona una mezcla polimérica que comprende: a) 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 1,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de al menos 30, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición CDBI₅₀ de 45 % en peso a 75 % en peso determinado mediante TREF y que satisface adicionalmente la relación: (M_w/M_n) \geq 72 [$(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)$]; y b) 95-5 % en peso de un segundo copolímero de polietileno que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,2 a 5,0 g/10 min, y un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de menos de 35.

Breve descripción de los dibujos

- 15 La figura 1A muestra un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) y el perfil de un primer copolímero de polietileno usado de acuerdo con la presente invención.
La figura 1B muestra un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) y el perfil de un primer copolímero de polietileno usado de acuerdo con la presente invención.
- 20 La figura 2 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección del índice de refracción, de un primer copolímero de polietileno usado de acuerdo con la presente invención.
La Figura 3 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección de infrarrojo por transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un primer copolímero de polietileno preparado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonomero, que se muestra como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 carbonos (eje y), se proporciona en relación con el peso molecular del copolímero (eje x). La línea de pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramas de cadena corta por 1000 átomos de carbono) determinada por FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramas de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos y, por lo tanto, se dice que la incorporación de comonomero está "invertida".
- 25 La figura 4A muestra gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja de las resinas 2A y 2B determinadas por análisis mecánico dinámico (DMA).
La figura 4B muestra gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja para la resina 1A determinado mediante DMA.
- 30 La figura 5 muestra un gráfico de la ecuación: $M_w/M_n = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$. Los valores de la ecuación 72 [$(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)$] (eje y) se representan frente a los valores de M_w/M_n correspondientes (eje x) para las resinas 1A-1F, así como para varias resinas comercialmente disponibles que tienen un índice de fusión I_2 de 1,5 g/10 min o menos y una densidad entre 0,916 y 0,930 g/cm³.
- 35 La figura 6 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 83 - 1.25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$. Los valores de la ecuación 80 - 1,25 (CDBI₅₀/(M_w/M_n)) (eje x) se representan frente a los valores de ángulo de fase de cruce (δ^{XO}) (eje y) correspondiente para las resinas 1A-1F, así como para varias resinas comercialmente disponibles que tienen un índice de fusión I_2 de 1,5 g/10 min o menos y una densidad entre 0,916 y 0,930 g/cm³.
- 40 La figura 7 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$. Los valores de la ecuación 80,7 - (CDBI₅₀/(M_w/M_n)) (eje x) se representan frente a los valores de ángulo de fase de cruce (δ^{XO}) (eje y) correspondiente para las resinas 1A-1F, así como para varias resinas comercialmente disponibles que tienen un índice de fusión I_2 de 1,5 g/10 min o menos y una densidad entre 0,916 y 0,930 g/cm³. Las líneas discontinuas muestran qué resinas tienen un valor δ^{XO} de entre 55° y 70°.
- 45 La figura 8 muestra un gráfico de la relación de adelgazamiento por cizalladura ($\eta^*_{0,1}/\eta^*_{10}$) contra la fracción en peso del primer copolímero de polietileno para las mezclas hechas de acuerdo con la presente invención.
La Figura 9 muestra un gráfico de la resistencia en estado fundido (cN) para mezclas y componentes de mezclas de acuerdo con diversas realizaciones de la presente invención. La Figura también muestra un gráfico de la mejora de la resistencia en estado fundido (en porcentaje) para tres mezclas diferentes hechas de acuerdo con la invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 55 La presente invención proporciona mezclas poliméricas que tienen una buena capacidad de procesamiento y resistencia en estado fundido y cuando se convierten en películas tienen una fuerza de impacto por dardo relativamente alta, así como buenas propiedades ópticas.

60 En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende un copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ de 45 a 75 % en peso determinado por TREF; y que satisface al menos una de las siguientes relaciones:

- 65 i) (M_w/M_n) \geq 72 [$(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)$];
ii) δ^{XO} de 55° to 70°;

- iii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$; y
 iv) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a a δ^{XO} de 55° a 70°.

5 Como se usa en el presente documento, las expresiones "polietileno lineal de baja densidad" y "LLDPE" se refieren a un homopolímero de polietileno o, más preferentemente, a un copolímero que tiene una densidad de aproximadamente 0,910 g/cm³ a aproximadamente 0,945 g/cm³. A diferencia del polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE), el LLDPE es un polímero lineal que contiene una cantidad mínima o una cantidad relativamente pequeña, o cantidades cero de ramificación de cadena larga en comparación con HPLDPE. El HPLDPE, por el contrario, a menudo se denomina "ramificado" porque tiene un número relativamente grande de ramas de cadena
 10 larga que se extienden desde el esqueleto principal del polímero.

En la presente invención, la expresión "copolímero de polietileno se utiliza indistintamente con la expresión "copolímero de etileno" o "copolímero" y ambos connotan un polímero que consiste en unidades de etileno polimerizadas y al menos un tipo de alfa-olefina polimerizada, siendo el etileno el monómero mayoritario presente.

15 Los comonómeros que son útiles en general para preparar copolímeros de polietileno incluyen α -olefinas, tales como alfa-olefinas C₃-C₂₀, preferentemente alfa-olefinas C₃-C₁₀ y, más preferentemente, alfa-olefinas C₃-C₈. El comonómero de α -olefina puede ser lineal o ramificado y se pueden usar dos o más comonómeros, si se desea. Ejemplos de comonómeros adecuados incluyen propileno; 1-buteno; 1-penteno; 1-penteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hexeno; 1-hexeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-hepteno; 1-hepteno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-octeno; 1-octeno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-noneno; 1-noneno con uno o más sustituyentes metilo, etilo o propilo; 1-deceno sustituido con etilo, metilo o dimetilo; 1-dodeceno; y estireno. Específicamente, aunque sin limitaciones, las combinaciones de etileno con un comonómero pueden incluir: etileno propileno, etileno buteno, etileno 1-penteno;
 20 etileno 4-metil-1-penteno; etileno 1-hexeno; etileno 1-octeno; etileno deceno; etileno dodeceno; etileno 1-hexeno 1-penteno; etileno 1-hexeno 4-metil-1-penteno; etileno 1-hexeno 1-octeno; etileno 1-hexeno deceno; etileno 1-hexeno dodeceno; etileno 1-octeno 1-penteno; etileno 1-octeno 4-metil-1-penteno; etileno 1-octeno 1-hexeno; etileno 1-octeno deceno; etileno 1-octeno dodeceno; combinaciones de los mismos y permutaciones similares.

30 Los copolímeros de polietileno que tienen más de dos tipos de monómeros, tales como terpolímeros, también se incluyen dentro del término "copolímero" tal como se utiliza en el presente documento.

En realizaciones de la invención, el primero y segundo componentes de la mezcla de copolímero de polietileno comprenderán al menos 75 % en peso de unidades de etileno, o al menos 80 % en peso de unidades de etileno, o al menos 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto siendo una alfa -olefina, basado en el peso de cada componente de la mezcla.

40 La expresión "mezcla polimérica" significa en el presente documento una mezcla seca de dos polímeros diferentes, mezclas en reactor, incluyendo mezclas que surgen del uso de sistemas de catalizadores múltiples o mixtos en una única zona del reactor y mezclas que resultan del uso de uno o más catalizadores en uno o más reactores en condiciones iguales o diferentes (por ejemplo, una mezcla resultante de reactores en serie cada uno funcionando en diferentes condiciones y/o con diferentes catalizadores).

45 En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprenderá un primer copolímero de polietileno y un segundo copolímero de polietileno, cada uno de los cuales se describe más adelante.

El primer copolímero de polietileno

50 La mezcla polimérica de la presente invención comprende 1-99 % en peso de un primer copolímero de polietileno que, en una realización de la invención, tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de al menos 28, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,0 a 7,0, un perfil de distribución de comonómero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ de 35 a 75 % en peso determinado por TREF.

55 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno satisface la siguiente relación: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$, en la que M_w/M_n es la distribución del peso molecular, M_w es el peso molecular promedio en peso, M_n es el peso molecular promedio en número, I_2 es el índice de fusión en g/10 min y I_{21} es el índice de fusión en carga alta en g/10 min.

60 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un δ^{XO} de menos de 70° o de 55° a 70°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gorp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA).

65 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno satisface la siguiente relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gorp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y CDBI₅₀ es el índice de amplitud de distribución del

comonomero según se determina mediante análisis TREF.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno satisface la siguiente relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y CDBI₅₀ es el índice de amplitud de distribución del comonomero según se determina mediante análisis TREF.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno satisface una o más de las relaciones siguientes:

i) $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$, en la que M_w/M_n es la distribución del peso molecular, M_w es el peso molecular promedio en peso, M_n es el peso molecular promedio en número, I_2 es el índice de fusión en g/10 min y I_{21} es el índice de fusión en carga alta en g/10 min;

ii) δ^{XO} de 55° a 70°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA);

iii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y CDBI₅₀ es el índice de amplitud de distribución del comonomero según se determina mediante análisis TREF; y

iv) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gulp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y CDBI₅₀ es el índice de amplitud de distribución del comonomero según se determina mediante análisis TREF.

En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa olefina seleccionada de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y 1-hexeno.

En realizaciones de la invención, la primera composición de copolímero de polietileno comprenderá al menos 75 % en peso de unidades de etileno, o al menos 80 % en peso de unidades de etileno, o al menos 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto siendo una alfa -olefina, según el peso de la composición de copolímero de etileno.

En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) de 0,01 a 3,0 g/10 min, o de 0,1 a 2,5 g/10 min, o de 0,1 a 2,0 g/10 min, o de 0,25 a 2,0 g/10 min, o de 0,01 a 1,0 g/10 min, o de 0,1 a 1,0 g/10 min, o menos de 1,0 g/10 min, o de 0,1 a menos de 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 0,9 g/10 min, o de 0,25 a 0,80 g/10 min, o de 0,2 a 0,9 g/10 min, o de 0,20 a 0,85 g/10 min, o de 0,25 a 0,85 g/10 min. En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) de más de 1,0 a 2,0 g/10 min, o de más de 1,0 a 1,75 g/10 min, o de más de 1,0 a 1,5 g/10 min.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de menos de 1,0 g/10 min.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de menos de 0,25 a 0,80 g/10 min.

En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una densidad de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 0,916 g/cc a 0,935 g/cc, o de 0,916 g/cc a 0,932 g/cc, o de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,932 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,930 g/cc, o de 0,916 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,926 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,923 g/cc, o de 0,918 g/cc a 0,932 g/cc, o de 0,918 g/cc a 0,930 g/cc, o de 0,918 a 0,930 g/cc, o de 0,918 a 0,928 g/cc, o de 0,920 a 0,935 (nota: "g" representa gramos; "cc" representa centímetro cúbico, cm^3).

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una densidad de 0,916 g/cc a 0,936 g/cc. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una densidad superior a 0,916 g/cc e inferior a 0,930 g/cc. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una densidad de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc. En una realización de la invención, la primera composición de copolímero de polietileno tendrá una densidad de 0,918 g/cc a 0,927 g/cc.

El primer copolímero de polietileno de la presente invención puede tener un perfil unimodal, unimodal ancho, bimodal, o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "unimodal" se define en el presente documento que significa que habrá solamente un pico o máximo significativo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye un perfil unimodal amplio. Con el término "bimodal" se quiere decir que habrá un pico u hombro secundario que representa un componente de peso molecular superior o inferior (es decir, se puede decir que la distribución del peso molecular, tiene dos máximos en una curva de distribución del peso molecular). Como alternativa, el término "bimodal" indica la

presencia de dos máximos en una curva de distribución del peso molecular generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. el término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos en una curva de distribución del peso molecular generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99.

5 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil unimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "unimodal" se define en el presente documento que significa que habrá solamente un pico o máximo significativo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye una curva o perfil de distribución unimodal amplia.

10 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno exhibirá un peso molecular promedio en peso (M_w) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 30.000 a 250.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 50.000 a 200.000 o de 50.000 a 175.000 o de 75.000 a 150.000 o de 80.000 a 130.000.

15 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno exhibirá un peso molecular promedio en número (M_n) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 5.000 a 100.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 7.500 a 100.000 o de 7.500 a 75.000 o de 7.500 a 50.000 o de 10.000 a 100.000 o de 10.000 a 75.000, o de 10.000 a 50.000.

20 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno exhibirá un peso molecular promedio Z (M_z) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 50.000 a 1.000.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 75.000 a 750.000. o de 100.000 a 500.000, o de 100.000 a 400.000, o de 125.000 a 375.000, o de 150.000 a 350.000, o de 175.000 a 375.000, o de 175.000 a 400.000, o de 200.000 a 400.000, o de 225.000 a 375.000.

30 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno exhibirá una distribución del peso molecular (M_w/M_n) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 3,0 a 7,0, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 3,5 a 7,0, o de 3,5 a 6,5, o de 3,0 a 6,5, o de 3,6 a 6,5, o de 3,6 a 6,0, o de 3,5 a 5,5, o de 3,6 a 5,5, o de 3,5 a 5,0, o de 4,0 a 6,0, o de 4,0 a 5,5.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 4,0, a 5,5.

35 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una distribución del peso molecular promedio Z (M_z/M_w) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 2,0 a 5,5, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 2,0 a 5,0, o de 2,0 a 4,5, o de 2,0 a 4,0, o de 2,0 a 2,5, o de 2,0 a 3,0, o de 2,0 a 3,5.

40 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular promedio Z (M_z/M_w) de 2,0 a 4,0.

45 En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero plano medido usando cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR). En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero negativo (es decir "normal") medido usando GPC-FTIR. En una realización de la invención, el primer copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero inverso (es decir "reverso") o parcialmente inverso medido usando GPC-FTIR. Si la incorporación de comonomero disminuye con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonomero es aproximadamente constante con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución del comonomero se describe como "plana" o "uniforme". Las expresiones "distribución de comonomero inversa" y "distribución de comonomero parcialmente inversa" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el copolímero, hay uno o más componentes del peso molecular más alto que tienen una incorporación de comonomero mayor que en uno o más segmentos de peso molecular menor. La expresión "distribución de comonomero inversa (invertida)" se usa en el presente documento de modo que significa a lo largo del intervalo del peso molecular del copolímero de etileno, los contenidos de comonomero para las diversas fracciones poliméricas no son sustancialmente uniformes y las fracciones de peso molecular más alto de los mismos contenidos de comonomero proporcionalmente describen más altos (es decir, si la incorporación de comonomero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "inversa" o "invertida"). Cuando la incorporación de comonomero aumenta con el aumento del peso molecular y luego disminuye ligeramente o cuando la incorporación del comonomero disminuye inicialmente con el peso molecular y luego aumenta a un peso molecular todavía más alto, la distribución del comonomero todavía se considera "inversa", pero también puede describirse como "parcialmente inversa".

65 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero invertido medido usando GPC-FTIR.

5 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 es un número positivo o superior a 1,0; cuando "-" es un signo menos, SCB/1000 es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

10 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 > 2,0; cuando SCB/1000 es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

15 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 > 3,0; cuando SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

20 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 > 4,0; cuando SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

25 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 > 5,0; cuando SCB/1000 es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

30 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000 > 6,0; cuando SCB/1000 es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

35 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C a un PM de 200.000 - SCB/1000C a un PM de 50.000 de 2,0 a 8,0, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo; cuando SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

40 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición: SCB/1000C a un PM de 200.000 - SCB/1000C a un PM de 50.000 de 3,0 a 7,0, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo; cuando SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

45 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un índice de fluidez (el MFR = I_{21}/I_2) de 28 a 60 o de 30 a 60 o de 32 a 60. En otras realizaciones de la invención, el copolímero tendrá un I_{21}/I_2 de al menos 28, o al menos 30, o de 30 a 55, o de 30 a 50, o de 30 a 45, o de 32 a 50 o de 35 a 55, o de 36 a 50, o de 36 a 48, o de 36 a 46, o de 35 a 50, o de más de 35 a menos de 50 o de más de 35 a 50.

50 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 35 a 50. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 36 a 50.

55 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un índice de la amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀, determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF) de 40 % a 75 % en peso o de 45 % a 75 % en peso o de 50 % a 75 % en peso o de 55 % a 75 % en peso o de 60 % a 75 % en peso. En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un CDBI₅₀ de 50 % a 70 %, o de 55 % a 70 %, o de 50 % a 69 %, o de 55 % a 69 %, o de 55 % a 65 %, o de 60 % a 75 %, o de 60 del 70 %, o del 60 % al 69 %, o del 55 % al 67 %, o del 60 % al 66 % (en peso).

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un $CDBI_{50}$ de 50 % en peso a 77 % en peso. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un $CDBI_{50}$ de 55 % en peso a 75 % en peso. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un $CDBI_{50}$ de 60 % en peso a 73 % en peso.

5 La distribución de la composición de un copolímero de polietileno también puede estar caracterizada por el valor de $T(75)-T(25)$, donde $T(25)$ es la temperatura a la que se obtiene el 25 % en peso del copolímero eluido y $T(75)$ es la temperatura a la que se obtiene el 75 % en peso del copolímero eluido en un experimento TREF como se describe en la sección de Ejemplos.

10 En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 5 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 10 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 22,5 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7,0 a 20 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 5 a 17,5 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 17,5 °C determinado mediante TREF.

20 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un parámetro a CY (también denominado el exponente de cizalladura de Carreau-Yasuda) de 0,01 a 0,4 o de 0,05 a 0,4 o de 0,05 a 0,3 o de 0,01 a 0,3 o de 0,01 a 0,25 o de 0,05 a 0,30 o de 0,05 a 0,25.

25 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un índice de adelgazamiento por cizalladura normalizado, $SHI @0.1 \text{ rad/s}$ (es decir el $\eta^*0,1/\eta_0$) de 0,001 a 0,90, o de 0,001 a 0,8, o de 0,001 a 0,5, o menos de 0,9, o menos de 0,8 o menos de 0,5.

30 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de TREF, medido mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura, que es multimodal, que comprende al menos dos máximos o picos de intensidad de elución.

35 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye o a una temperatura igual o inferior a 40 °C, inferior al 5 % en peso, determinado por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF).

40 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye o a una temperatura de 90 °C a 105 °C, de 5 % a 30 % en peso, determinado por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). En una realización de la invención, de 5 a 25 % en peso del primer copolímero de polietileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, de 7,5 a 25 % en peso del primer copolímero de polietileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, de 10 a 25 % en peso del primer copolímero de polietileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, de 5 a 22,5 % en peso del primer copolímero de polietileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, de 5 a 20,0 % en peso del primer copolímero de polietileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF.

50 En realizaciones de la invención, menos de 1 % en peso o menos de 0,5 % en peso o menos de 0,05 % en peso o 0 % en peso del primer copolímero de polietileno eluirá a una temperatura por encima de 100 °C en un análisis de TREF.

55 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de TREF, medido mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura, que comprende: i) un perfil de TREF multimodal que comprende al menos dos máximos (o picos) de intensidad de elución; ii) menos del 5 % en peso del copolímero representado a una temperatura igual o inferior a 40 °C; y iii) de 5 a 25 % en peso del copolímero representado a una temperatura de 90 °C a 105 °C.

60 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende al menos dos máximos (o picos) de intensidad de elución.

65 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 60 °C a 87 °C, y T (alta) es de 88 °C a 100 °C.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 62 °C a 87 °C, y T (alta) es de 89 °C a 100 °C.

5 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 65 °C a 85 °C y T (alta) es de 90 °C a 100 °C.

10 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 65 °C a 85 °C y T (alta) es de 90 °C a 98 °C.

15 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 70 °C a 85 °C y T (alta) es de 90 °C a 98 °C.

20 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 70 °C a 80 °C y T (alta) es de 90 °C a 98 °C.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T (baja) es de 70 °C a 80 °C y T (alta) es de 90 °C a 95 °C.

25 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de elución intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que (alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C, o de 10 °C a 22,5 °C, o de 12,5 °C a 22,5 °C.

30 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos (o picos) de intensidad que se producen a temperaturas de elución T (baja) y T (alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C y T(alta) es de 90 °C a 98 °C, en el que (alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C, o de 10 °C a 22,5 °C, o de 12,5 °C a 22,5 °C.

35 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende al menos tres máximos (o picos) de intensidad de elución.

40 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF trimodal que comprende tres máximos (o picos) de intensidad de elución.

45 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los picos a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T (med).

50 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 60 °C a 87 °C, T(alta) es de 88 °C a 100 °C y T(media) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta).

55 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 62 °C a 87 °C, T(alta) es de 89 °C a 100 °C y T(media) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta).

60 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, T(alta) es de 90 °C a 100 °C y T(media) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta).

65 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, T(alta) es de 90 °C a 98 °C y T(media) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta).

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 80 °C, T(alta) es de 90 °C a 98 °C y T(med) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta).

5 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 87 °C, T(alta) es de 88 °C a 100 °C y T(med) es mayor que T(baja), pero menor que T(alta), en el que (alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C.

15 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 62 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 80 °C, T(med) es de 75 °C a 90 °C pero es mayor que T(baja) y T(alta) es de 90 °C a 100 °C pero es mayor que T(med). En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 67 °C a 78 °C, T(med) es de 79 °C a 89 °C y T(alta) es de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 67 °C a 78 °C, T(med) es de 80 °C a 87 °C, y T(alta) es de 88 °C a 98 °C.

25 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(med)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C o de 5 °C a 20 °C; o de 5 °C a 15 °C o de 7 °C a 15 °C.

30 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(alta)-T(med) es de 3 °C a 20 °C o de 3 °C a 17 °C, o de 3 °C a 15 °C o de 5 °C a 20 °C o de 5 °C a 17 °C o de 5 °C a 15 °C o de 7 °C a 17 °C o de 7 °C a 15 °C o de 10 °C a 17 °C, o de 10 °C a 15 °C.

35 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C o de 15 °C a 30 °C o de 17 °C a 30 °C o de 15 °C a 27 °C o de 17 °C a 27 °C o de 20 °C a 30 °C o de 20 °C a 27 °C, o de 15 °C a 25 °C o de 15 °C a 22,5 °C.

40 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los picos a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y en el que T(med.)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C; y en el que T(alta)-T(med) es de 5 °C a 15 °C; y en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C.

45 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los picos a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y en el que T(med)-T(baja) es de 3 °C a 15 °C; y en el que T(alta)-T(med) es de 5 °C a 15 °C; y en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 30 °C.

50 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene dos picos de fusión según se midió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

55 En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un nivel de extraíbles en hexano $\leq 3,0$ % en peso o $\leq 2,0$ % en peso o $\leq 1,5$ % en peso o $\leq 1,0$ % en peso. En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tiene un nivel de extraíbles en hexano de 0,2 a 3,0 % en peso o de 0,2 a 2,5 % en peso o de 0,2 a 2,0 % en peso o de 0,2 a 1,0 % en peso.

El segundo copolímero de polietileno

65 La mezcla polimérica de la presente invención puede comprender de 99 a 1 % en peso de un segundo copolímero

- de polietileno. Preferentemente, el segundo copolímero de polietileno es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). El segundo copolímero de polietileno es, preferentemente, un polímero diferente del primer copolímero de polietileno. El segundo copolímero de polietileno se puede distinguir del primer copolímero de polietileno al diferir en al menos una propiedad o característica. A modo de ejemplo no limitante, el segundo copolímero de polietileno se puede distinguir del primer copolímero de polietileno al no satisfacer la siguiente relación: $(M_w/M_n) \leq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$. Como alternativa, y también a modo de ejemplo no limitante, el segundo copolímero de polietileno se puede distinguir del primer copolímero de polietileno por tener un índice de fluidez (I_{21}/I_2) más bajo que el primer copolímero de polietileno.
- 10 En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tiene una densidad de aproximadamente 0,910 g/cm³ a aproximadamente 0,940 g/cm³. En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá una densidad que varía desde un valor bajo de aproximadamente 0,910 g/cm³, o aproximadamente 0,912 g/cm³, o aproximadamente 0,915 g/cm³, o aproximadamente 0,916 g/cm³, o aproximadamente 0,917 g/cm³ a un máximo de aproximadamente 0,927 g/cm³, o aproximadamente 0,930 g/cm³, o aproximadamente 0,935 g/cm³, o aproximadamente 0,940 g/cm³.
- 15 En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá una densidad de 0,912 g/cm³ a 0,940 g/cm³, o de 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o de 0,915 a 0,930 g/cm³, o de 0,916 a 0,930 g/cm³, o de 0,915 a 0,925 g/cm³, o de 0,916 a 0,924 g/cm³, o de 0,917 a 0,923 g/cm³, o de 0,918 a aproximadamente 0,922 g/cm³.
- 20 En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 6,0. En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá una distribución del peso molecular (Mw/Mn) que varía de un valor bajo de aproximadamente 1,5, o aproximadamente 1,7, o aproximadamente 2,0, o aproximadamente 2,5, o aproximadamente 3,0, o aproximadamente 3,5, o aproximadamente 3,7, o aproximadamente 4,0 a un máximo de aproximadamente 5, o aproximadamente 5,25, o aproximadamente 5,5, o aproximadamente 6,0. En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de 1,7 a 5,0 o de 1,5 a 4,0 o de 1,8 a 3,5 o de 2,0 a 3,0. Como alternativa, en realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá una distribución del peso molecular (Mw/Mn) de 3,6 a 5,4, o de 3,8 a 5,1 o de 3,9 a 4,9.
- 25 En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min. En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) que varía de 0,75 g/10 min a 15 g/10 min, o de 0,85 g/10 min a 10 g/10 min, o de 0,9 g/10 min a 8 g/10 min. En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) que varía de un valor bajo de aproximadamente 0,20 g/10 min, o 0,25 g/10 min, o aproximadamente 0,5 g/10 min, o aproximadamente 0,75 g/10 min, o aproximadamente 1 g/10 min, o aproximadamente 2 g/10 min a un máximo de aproximadamente 3 g/10 min, o aproximadamente 4 g/10 min, o aproximadamente 5 g/10 min.
- 30 En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fusión (I_2) de aproximadamente 0,75 g/10 min a aproximadamente 6 g/10 min, o de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 8 g/10 min, o de aproximadamente 0,8 g/10 min a aproximadamente 6 g/10 min, o de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 4,5 g/10 min, o de 0,20 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 0,30 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 0,40 g/10 min a 5,0 g/10 min, o de 0,50 g/10 min a 5,0 g/10 min.
- 35 En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fluidez (I_{21}/I_2) inferior a aproximadamente 36, o inferior a 35, o inferior a 32, o inferior a 30. En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 10 a 36, o de 10 a 35, o de 10 a 32, o de 10 a 30, o de 12 a 35 o de 12 a 32, o de 12 a 30, o de 14 a 27, o de 14 a 25, o de 14 a 22, o de 15 a 20.
- 40 En una realización de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un CDBI₅₀ de ≥ 50 % en peso o un CDBI₅₀ de ≤ 50 % en peso determinado mediante análisis TREF.
- 45 En realizaciones de la invención, el segundo copolímero de polietileno tendrá un índice de la amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀, determinado mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de 25 % a a 95 % en peso o de 35 a 90 % en peso o de 40 % a 85 % en peso o de 40% a 80 % en peso.
- 50

Catalizadores y procesos

- Los copolímeros de polietileno primero y segundo pueden prepararse usando cualquier catalizador apropiado, incluyendo, por ejemplo, los llamados catalizadores de sitio único o un catalizador tradicional de Ziegler-Natta o catalizadores a base de cromo. Pueden emplearse procesos tales como polimerización en fase de solución, polimerización en fase gaseosa o polimerización en fase de suspensión para preparar los copolímeros de polietileno primero y segundo.
- 60 Los compuestos de catalizador Ziegler - Natta ilustrativos se describen en Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y H.H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); las patentes europeas n.º 103120; el documento EP 102503; el documento EP 231102; el documento EP 703246; las Patentes de los Estados Unidos n.º 4.115.639;
- 65

4.077.904; 4.302.565; 4.302.566; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; 4.960.741; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415; y 6.562.905; y la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2008/0194780. Ejemplos de tales catalizadores incluyen los que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición de los grupos 4, 5 o 6, u óxidos, alcóxidos y compuestos halogenados de titanio, circonio o vanadio; 5
opcionalmente junto con un compuesto de magnesio, donantes de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), haluros de alquilo y alquilo de aluminio o boro, y soportes de óxido inorgánico.

Ejemplos ilustrativos de catalizadores de la polimerización basados en cromo incluyen catalizadores de la polimerización Phillips, catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo y catalizadores de cromoceno, ejemplos de los cuales se describen en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 10
4.077.904, 4.115.639, 2.825.721, 3.023.203, 3.622.251, 4.011.382, 3.704.287, 4.100.105 y la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º US20120302707 y las referencias en las mismas.

Los catalizadores de sitio único incluyen, por ejemplo, catalizadores de fosfinimina (que tienen al menos un ligando de fosfinimina), catalizadores de metaloceno (que tienen dos ligandos de tipo ciclopentadienilo) y catalizadores de geometría restringida (que tienen un ligando de tipo amido y un ligando de tipo ciclopentadienilo). 15

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de fosfinimina se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 6.342.463; 6.235.672; 6.372.864; 6.984.695; 6.063.879; 6.777.509 y 6.277.931, cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia. 20

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno, que pueden o no ser útiles, se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413, que se incorporan en el presente documento por referencia. 25

Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría restringida, que pueden o no ser útiles, se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021, todas las cuales se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

En algunas realizaciones, se puede usar un activador con el compuesto catalizador. Como se usa en el presente documento, el término "activador" se refiere a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportados o no soportados, que pueden activar un compuesto o componente catalizador, tal como mediante la creación de una especie catiónica del componente catalizador. Entre los activadores ilustrativos se incluyen, aunque sin limitación, 30
aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano "MAO"), aluminóxano modificado (por ejemplo, metilaluminóxano modificado "MMAO" y/o tetraisobutildialuminóxano "TIBAO"), compuestos de alquilaluminio, activadores ionizantes (neutros o iónicos) tales como tetrakis(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio y combinaciones de los mismos. 35

Las composiciones de catalizador pueden incluir un material de soporte o vehículo. Como se usa en el presente documento, los términos "soporte" y "vehículo" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, 40
incluyendo un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El componente o componentes catalíticos y/o activador(es) pueden depositarse, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a o incorporarse dentro de, ser adsorbidos o absorbidos en, o sobre, uno o más soportes o vehículos. Otros materiales de soporte pueden incluir materiales de soporte resinosos, tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno divinil benceno o compuestos 45
poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos. Los soportes de catalizadores adecuados se discuten y describen en, por ejemplo, Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink et al, Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, las Patentes de los Estados Unidos n.º 4.701.432; 4.808.561; 4.912.075; 4.925.821; 4.937.217; 5.008.228; 5.238.892; 5.240.894; 5.332.706; 5.346.925; 5.422.325; 5.466.649; 5.466.766; 5.468.702; 5.529.965; 5.554.704; 5.629.253; 5.639.835; 5.625.015; 5.643.847; 50
5.665.665; 5.698.487; 5.714.424; 5.723.400; 5.723.402; 5.731.261; 5.759.940; 5.767.032; 5.770.664; y 5.972.510; y las Publicaciones PCT n.º WO 95/32995; el documento WO 95/14044; el documento WO 96/06187; el documento WO 97/02297; el documento WO 99/47598; el documento WO 99/48605; y el documento WO 99/50311.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno se prepara con un sistema de catalizador de polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina. 55

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno se prepara usando un sistema de catalizador que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador del catalizador.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno se prepara en la fase gaseosa usando un sistema de catalizador que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador del catalizador. 60

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno se prepara en un reactor de fase gaseosa única usando un sistema de catalizador que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador del catalizador. 65

Preferentemente, el catalizador de fosfinimina se basa en metales del grupo 4, que incluyen titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores de fosfinimina más preferidos son complejos metálicos del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado.

- 5 Los catalizadores de fosfinimina descritos en el presente documento, usualmente requieren la activación por una o más especies cocatalizadoras o activadoras para proporcionar polímero a partir de olefinas.

10 Un catalizador de fosfinimina es un compuesto (normalmente un compuesto organometálico) basado en un metal del grupo 3, 4 o 5 y que se caracteriza por tener al menos un ligando fosfinimina. Todos los compuestos/complejos que tienen un ligando de fosfinimina y que muestran actividad catalítica para la (co)polimerización de etileno pueden denominarse "catalizadores de fosfinimina".

15 En una realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula: $(L)_n(PI)_mMX_p$ en la que M es un metal de transición seleccionado de Ti, Hf, Zr; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo; X es un ligando activable; m es 1 o 2; n es 0 o 1; y p está determinado por la valencia del metal M. Preferentemente m es 1, n es 1 y p es 2.

20 En una realización de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula: $(L)(PI)MX_2$ en la que M es un metal de transición seleccionado de Ti, Hf, Zr; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo; y X es un ligando activable.

25 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de fosfinimina que no está unido o no forma un puente con otro ligando dentro de la esfera de coordinación metálica del catalizador de fosfinimina, tal como, por ejemplo, un ligando de tipo ciclopentadienilo.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de tipo ciclopentadienilo que no está unido o no forma un puente con otro ligando dentro de la esfera de coordinación metálica del catalizador de fosfinimina, tal como, por ejemplo, un ligando de fosfinimina.

30 El ligando de fosfinimina se define por la fórmula: $R^1_3P=N-$ en la que cada R^1 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-30} que está no sustituido o sustituido adicionalmente por uno o más átomos de halógeno; un radical alquilo C_{1-20} ; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido; un radical sililo; y un radical germanilo; P es fósforo y N es nitrógeno (y se une al metal M).

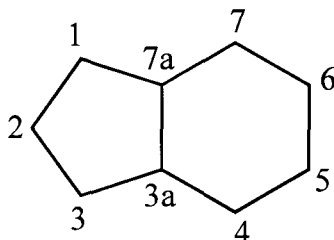
35 En una realización de la invención, el ligando fosfinimina se elige de modo que cada R^1 es un radical hidrocarbilo. En una realización particular de la invención, el ligando de fosfinimina es tri-(terc-butil)fosfinimina (es decir, en el que cada R^1 es un grupo butilo terciario).

40 Como se usa en el presente documento, el término ligando "de tipo ciclopentadienilo" pretende incluir ligandos que contienen al menos un anillo de cinco carbonos que está unido al metal mediante unión eta-5 (o en algunos casos eta-3). Por lo tanto, el término "de tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido una o varias veces, indenilo no sustituido, indenilo sustituido una o varias veces, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido una o varias veces. También se contemplan versiones hidrogenadas de los ligandos de indenilo y fluorenilo para su uso en la presente invención, siempre que el anillo de cinco carbonos que se une al metal mediante la unión eta-5 (o en algunos casos eta-3) permanezca intacto. Los sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, un ligando de indenilo (o una versión hidrogenada del mismo) y un ligando de fluorenilo (o una versión hidrogenada del mismo) se pueden seleccionar del grupo que consiste en un radical hidrocarbilo C_{1-30} (cuyo radical hidrocarbilo puede estar no sustituido o sustituido adicionalmente por, por ejemplo, un haluro y/o un grupo hidrocarbilo; por ejemplo un radical hidrocarbilo C_{1-30} sustituido adecuado es un grupo pentafluorobencilo, tal como $-CH_2C_6F_5$); un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} (cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente por, por ejemplo, un grupo haluro y/o hidrocarbilo); un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos veces radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos veces radicales alquilo C_{1-8} ; un radical sililo de la fórmula $-Si(R')_3$, en la que cada R' se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y un radical germanilo de la fórmula $-Ge(R')_3$, en la que R' es como se ha definido directamente anteriormente.

60 La expresión "grupo arilo perfluorado" significa que cada átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en un grupo arilo se ha reemplazado por un átomo de flúor, como se entiende bien en la técnica (por ejemplo, un grupo fenilo perfluorado o un sustituyente tiene la fórmula $-C_6F_5$).

65 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de terc-butilo.

Un ligando de indenilo (o "Ind" para abreviar) como se define en la presente invención tendrá átomos de carbono estructurales con el esquema de numeración proporcionado a continuación, de manera que la ubicación de un sustituyente pueda identificarse fácilmente.



5

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de terc-butilo.

10 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces en el que el sustituyente se selecciona de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo bencilo sustituido o no sustituido (es decir, $C_6H_5CH_2$). Los sustituyentes adecuados para el grupo alquilo, arilo o bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

15

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, R^2 -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

20

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo que tiene al menos un sustituyente en la posición 1 ($1-R^2$), en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

25

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, $1-R^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 está en la posición 1 del ligando de indenilo y es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

30

35

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, $1-R^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido (parcial/completamente) con haluro, un grupo bencilo sustituido (parcial/completamente) con haluro o un grupo arilo sustituido (parcial/completamente) con haluro.

40

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, $1-R^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo bencilo sustituido (parcialmente/completamente) con haluro.

Cuando está presente en un ligando indenilo, un grupo bencilo puede estar parcial o totalmente sustituido por átomos de haluro, preferentemente átomos de fluoruro. El grupo arilo del grupo bencilo puede ser un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo 2,6 (es decir, orto) fluoro sustituido, un grupo fenilo 2,4,6 (es decir, orto/para) fluoro sustituido o un grupo 2,3,5,6 (es decir, grupo orto/meta) fluoro sustituido con fenilo, respectivamente. El grupo bencilo está, en una realización de la invención, situado en la posición 1 del ligando indenilo.

45

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, $1-R^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo pentafluorobencilo ($C_6F_5CH_2$).

50

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)_2X_2$, en la que R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en el que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

55

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en el que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de fluoruro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

5 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-R^2-(Ind))M(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en el que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

10 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-R^2-(Ind))Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de fluoruro; y X es un ligando activable.

15 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-C_6F_5CH_2-Ind)M(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

20 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que X es un ligando activable.

25 En la presente invención, el término "activable", significa que el ligando X puede escindir-se del centro metálico M a través de una reacción de protonólisis o abstraerse del centro metálico M mediante compuestos activadores de catalizadores ácidos o electrófilos adecuados (también conocidos como compuestos "co-catalizadores"), respectivamente, ejemplos de los cuales se describen a continuación. El ligando X activable puede transformarse también en otro ligando que se escinde o se extrae del centro metálico M (por ejemplo, un haluro puede convertirse en un grupo alquilo). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, las reacciones de protonólisis o abstracción generan un centro metálico "catiónico" activo que puede polimerizar olefinas.

30 En las realizaciones de la presente invención, el ligando activable, X se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} ; un radical alcoxi C_{1-10} ; y un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , en el que cada uno de los radicales hidrocarbilo, alcoxi, arilo u óxido de arilo puede estar no sustituido o sustituido adicionalmente por uno o más halógenos u otro grupo; un radical alquilo C_{1-8} ; alcoxi C_{1-8} , arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido o fosfido, pero cuando X no es un ciclopentadienilo. También pueden unirse dos ligandos X entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o no sustituido (por ejemplo, 1,3-butadieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato o acetamidinato. En una realización conveniente de la invención, cada X se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un átomo de haluro, un radical alquilo C_{1-4} y un radical bencilo.

40 Los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos, tales como un haluro (por ejemplo cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

45 El activador de catalizador utilizado para activar el catalizador de polimerización de fosfinimina puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se piensa que los alquilaluminoxanos son compuestos de aluminio complejos de la fórmula:

50 $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Opcionalmente, se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminoxano para proporcionar una relación molar de Al^1 :fenol impedido de 2:1 a 5:1 cuando está presente el fenol impedido.

55 En una realización de la invención, R^3 del alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

En una realización de la invención, el cocatalizador es metilaluminoxano (MAO).

En una realización de la invención, el cocatalizador es metilaluminoxano modificado (MMAO).

60 Los alquilaluminoxanos se usan normalmente en exceso molar sustancial en comparación con la cantidad del metal de transición del grupo 4 en el catalizador de fosfinimina. Las relaciones molares de Al^1 : metal de transición del grupo 4 pueden ser de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, preferentemente de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 500:1.

65

Es bien conocido en la técnica que el alquilaluminoxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por lo tanto, un activador de alquilaluminoxano se usa a menudo en combinación con ligandos activables tales como halógenos.

5 Como alternativa, el activador de catalizador de la presente invención puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como secuestrante) con un activador capaz de ionizar el grupo 4 del catalizador metálico del catalizador de fosfinimina (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede elegirse de entre uno o más de alquilaluminoxano y/o un activador iónico, puesto que un alquilaluminoxano puede servir tanto como activador como agente alquilante.

10 Cuando están presentes, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^4)_p MgX^2_{2-p}$, en la que X^2 es un haluro y cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^4Li , en el que R^4 es como se ha definido anteriormente, $(R^4)_q ZnX^2_{2-q}$, en la que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno and q is 1 o 2; $(R^4)_s Al^2X^2_{3-s}$, en la que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferiblemente, en los compuestos anteriores, R^4 es un alquilo C_{1-4} y X^2 es cloro. Los compuestos comercialmente disponibles incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutilmagnesio $((Bu)_2Mg)$, y butiletilmagnesio $(BuEtMg$ o $BuMgEt)$. Los alquilaluminoxanos también se pueden usar como alquilantes.

20 El activador iónico puede seleccionarse entre el grupo que consiste en: (i) compuestos de la fórmula $[R^5]+[B(R^6)_4]$ en la que B es un átomo de boro, R^5 es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión de trifenilmetilo y cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está no sustituido o sustituido por un átomo de flúor; y un radical sililo de la fórmula $--Si--(R^7)_3$; en la que cada R^7 se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; y (ii) compuestos de la fórmula $[(R^8)_t ZH]^+[B(R^6)_4]$ en la que B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilinio y R^6 es como se ha definido anteriormente; y (iii) compuestos de la fórmula $B(R^6)_3$ en la que R^6 es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores preferentemente R^6 es un radical pentafluorofenilo, y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 is un radical alquilo C_{1-4} o R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno forma un radical de anilinio que está sustituido con dos radicales alquilo C_{1-4} .

35 Ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de fosfinimina incluyen los siguientes compuestos: trietilamonio tetra(fenil)boro, tripropilamonio tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(fenil)boro, trimetilamonio tetra(p-tolil)boro, trimetilamonio tetra(o-tolil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio tetra(o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amonio tetra(o-tolil)boro, N,N-dimetilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)boro, N,N-dietilanilinio tetra(fenil)n-butilboro, N,N-2,4,6-pentametilanilinio tetra(fenil)boro, di(isopropil)amonio tetra(pentafluorofenil)boro, dicitlohexilamonio tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio tetra(fenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio tetra(fenil)boro, borato de tropilio tetraquispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo, borato de benceno (diazonio) tetraquispentafluorofenilo, borato de tropilio feniltrispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio feniltrispentafluorofenilo, borato de benceno (diazonio) feniltrispentafluorofenilo, tropilio tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, trifenilmetilio tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato, benceno (diazonio) tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato, tropilio tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato, benceno (diazonio) tetraquis(3,4,5-trifluorofenil)borato, tropilio tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato, trofenilmetilio tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato, benceno(diazonio) tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato, tropilio tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, trifenilmetilio tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, y benceno (diazonio)tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato.

Los activadores comercialmente disponibles que son capaces de ionizar el catalizador de fosfinimina incluyen:

55 borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ($[Me_2NHPh][B(C_6F_5)_4]$); borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo ($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$); y trispentafluorofenilboro.

En una realización de la invención, los compuestos activadores iónicos pueden usarse en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 y el boro que será de 1:1 a 1:6.

60 Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores para el catalizador de fosfinimina.

En la presente invención, el sistema catalizador de la polimerización comprenderá, preferentemente, un soporte inerte (nota: los términos "soporte" y "soporte inerte" se usan indistintamente en la presente invención). En una realización particular de la invención, el sistema de catalizador de la polimerización comprende un catalizador de

fosfinimina que está soportado sobre un soporte inerte.

El soporte inerte usado en la presente invención puede ser cualquier soporte conocido en la técnica que sea adecuado para su uso con catalizadores de polimerización. Por ejemplo, el soporte puede ser cualquier material de soporte poroso o no poroso, tales como talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, aluminofosfatos (es decir AlPO_4) y soportes poliméricos (por ejemplo, poliestireno, etc). Por lo tanto, los soportes incluyen óxidos de metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14 generalmente, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, cloruro de magnesio, circonia, titanía, arcilla (por ejemplo, montmorillonita) y mezclas de los mismos.

10 También pueden usarse soportes aglomerados, tales como aglomerados de sílice y arcilla, como soporte en la presente invención.

Los soportes se utilizan generalmente en forma calcinada. Un soporte de óxido inorgánico, por ejemplo, contendrá grupos hidroxilo de superficie ácida que reaccionarán con un catalizador de la polimerización. Antes de usar, el óxido inorgánico puede deshidratarse para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo de la superficie. La calcinación o deshidratación de un soporte es bien conocida en la técnica. En una realización de la invención, el soporte se calcina a temperaturas por encima de 200 °C, o por encima de 300 °C, o por encima de 400 °C, o por encima de 500 °C. En otras realizaciones, el soporte se calcina de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C, o de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C. El soporte resultante puede estar libre de agua adsorbida y puede tener un contenido de hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, o de 0,5 a 3 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo en un soporte de sílice se puede determinar de acuerdo con el método descrito por J. B. Peri y A. L. Hensley Jr., en J. Phys. Chem., 72 (8), 1968, pág. 2926.

El material de soporte, especialmente un óxido inorgánico, tiene, normalmente, un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm. En una realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm. En otra realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm.

El material de soporte, especialmente un óxido inorgánico, tiene normalmente un tamaño promedio de poro (es decir, diámetro de poro) de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Angstroms (Å). En una realización más específica, el material de soporte tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å. En otra realización más específica, el material de soporte tiene un tamaño promedio de poro de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

40 El área superficial y el volumen de poros de un soporte se pueden determinar por adsorción de nitrógeno de acuerdo con técnicas B.E.T., que son bien conocidas en la técnica y se describen en el Journal of the American Chemical Society, 1938, v 60, pág. 309-319.

Un soporte de sílice que es adecuado para su uso en la presente invención tiene un área superficial alta y es amorfo. Únicamente a modo de ejemplo, las sílices útiles están disponibles en el mercado como la marca registrada de Sylopol® 958, 955 y 2408 de Davison Catalysts, una división de W. R. Grace y Company y ES-70W de Ineos Silica.

Pueden prepararse soportes de aglomerado que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico usando una serie de técnicas bien conocidas en la materia, incluyendo granulación, extrusión, secado o precipitación, secado por pulverización, conformación en perlas en un tambor de recubrimiento rotatorio y similares. También se puede utilizar una técnica de nodulización. Los métodos para fabricar soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico incluyen el secado por pulverización de una suspensión de un mineral de arcilla y un óxido inorgánico. Los métodos para fabricar soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico se divulgan en las patentes de Estados Unidos n.º 6.686.306; 6.399.535; 6.734.131; 6.559.090 y 6.958.375.

Un aglomerado de arcilla y óxido inorgánico que es útil en la presente invención puede tener las siguientes propiedades: un área superficial de aproximadamente 20 a aproximadamente 800 m²/g, preferiblemente de 50 a aproximadamente 600 m²/g; partículas con una densidad aparente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1 g/ml, preferiblemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,75 g/ml; un diámetro promedio de poro de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 Angstroms (Å), preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 Å; un volumen total de poro de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 2,0 cc/g, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8 cc/g; y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 4 a 250 micrómetros (μm), preferiblemente de aproximadamente 8 a 100 micrómetros.

65

Como alternativa, se puede tratar un soporte, por ejemplo un soporte de sílice, con una o más sales del tipo: $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $ZrO(NO_3)_2$, y $Fe(NO_3)_3$ como se enseña en la solicitud en trámite junto con la presente 2.716.772. También se contemplan soportes que han sido tratados químicamente de otro modo para su uso con los catalizadores y procesos de la presente invención.

5 La presente invención no se limita a ningún procedimiento particular para soportar un catalizador de fosfinimina u otros componentes del sistema catalizador. Los procedimientos para depositar tales catalizadores así como un activador sobre un soporte son bien conocidos en la técnica (para algunos ejemplos no limitantes de métodos de soporte de catalizador, véase "Supported Catalysts" de James H. Clark y Duncan J. Macquarrie, publicado online el 10 15 de noviembre de 2002 en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 by John Wiley & Sons, Inc.; para algunos métodos no limitantes para soportar catalizadores de sitio único, véase la patente de Estados Unidos n.º 5.965.677). Por ejemplo, se puede añadir un catalizador de fosfinimina a un soporte mediante coprecipitación con el material de soporte. El activador puede añadirse al soporte antes y/o después del catalizador de fosfinimina o junto con el catalizador de fosfinimina. Opcionalmente, el activador puede añadirse a un catalizador de fosfinimina soportado *in situ* o puede añadirse un catalizador de fosfinimina al soporte *in situ* o puede añadirse un 15 catalizador de fosfinimina a un activador soportado *in situ*. Un catalizador de fosfinimina puede suspenderse o disolverse en un diluyente o disolvente adecuado y después añadirse al soporte. Los disolventes o diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos y aceite mineral. Un catalizador de fosfinimina, por ejemplo, se puede añadir al soporte sólido, en la forma de un sólido, una solución o suspensión, seguido de la adición del 20 activador en forma sólida o como una solución o suspensión. El catalizador de fosfinimina, el activador y el soporte se pueden mezclar juntos en presencia o ausencia de un disolvente.

También se añade un "modificador de catalizador" al sistema catalizador basado en fosfinimina y es un compuesto que, cuando se añade a un sistema catalizador de polimerización o se usa en presencia del mismo en cantidades 25 apropiadas, puede reducir, prevenir o mitigar al menos uno de: de ensuciamiento, laminado, desviaciones de la temperatura y nivel estático de un material en un reactor de polimerización; puede alterar la cinética del catalizador; y/o puede alterar las propiedades del producto de copolímero obtenido en un proceso de polimerización.

Ejemplos no limitantes de modificadores de catalizador que pueden usarse en la presente invención son Kemamina 30 AS-990™, Kemamina AS-650™, Armostat-1800™, bis-hidroxi-cocoamina, 2,2'-octadecil-amino-bis-etanol y Atmer-163™.

Otros modificadores de catalizador se pueden usar en la presente invención e incluyen compuestos tales como sales 35 metálicas de carboxilato (véanse las patentes de Estados Unidos n.º 7.354.880; 6.300.436; 6.306.984; 6.391.819; 6.472.342 y 6.608.153 por ejemplo), polisulfonas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos (véanse las patentes de Estados Unidos n.º 6.562.924; 6.022.935 y 5.283.278 por ejemplo). También se pueden usar polioxi-etilenoalquilaminas, que se describen en, por ejemplo, la solicitud de patente europea n.º 107.127. Otros modificadores del catalizador incluyen estearato de aluminio y oleato de aluminio. Los modificadores de catalizador se suministran comercialmente con las marcas comerciales OCTASTAT™ y STADIST™. El modificador de 40 catalizador STADIS se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 7.476.715; 6.562.924 y 5.026.795 y está disponible en Octel Starreon. STADIS generalmente comprende un copolímero de polisulfona, una amina polimérica y un ácido sulfónico soluble en aceite.

Se puede añadir un modificador de catalizador de tipo amina de cadena larga a una zona de reactor (o equipo de 45 proceso asociado) por separado del sistema de catalizador de la polimerización, como parte del sistema catalizador de la polimerización, o como se describe en la solicitud de patente de CA en trámite conjunto con la presente n.º 2.742.461. La amina de cadena larga puede ser una monoalcanolamina sustituida de cadena larga, o una dialcanolamina sustituida de cadena larga como se describe en la solicitud de patente de CA en trámite conjunto con la presente n.º 2.742.461, que se incorpora en el presente documento en su totalidad.

50 Las descripciones detalladas de los procesos de polimerización en suspensión se describen ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.248.179. Otros procedimientos de suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que utilizan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los 55 mismos. Ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procedimientos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.613.484.

Los procesos de polimerización en fase de suspensión se llevan a cabo en presencia de un diluyente 60 hidrocarbonado, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonomero de alfa-olefina usado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir normal butano y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles) el diluyente pero el polímero no (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización es, preferentemente, de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, lo más preferentemente 65 de menos de aproximadamente 120 °C, normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La

presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 15 a 45 atmósferas (de aproximadamente 220 a 660 psi o de aproximadamente 1500 a aproximadamente 4600 kPa) cuando se usa isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.325.849) hasta aproximadamente el doble (es decir de 30 a 90 atmósferas, de aproximadamente 440 a 1300 psi o de aproximadamente 3000 - 9100 kPa) cuando se usa propano (véase la patente de Estados Unidos n.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado revestido que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se alimentan al reactor como líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y luego se deja bajar en presión para mover el diluyente y los monómeros sin reaccionar y recuperar el polímero en general en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Los procesos en solución para la homopolimerización o copolimerización de etileno son bien conocidos en la técnica. Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, normalmente un hidrocarburo C₅₋₁₂, que puede estar no sustituido o sustituido por un grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible comercialmente es "Isopar E" (disolvente alifático C₈₋₁₂, Exxon Chemical Co.).

La temperatura de polimerización en un proceso en solución convencional es de aproximadamente 80 a aproximadamente 300 °C (preferentemente de aproximadamente 120 a 250 °C). Sin embargo, como se ilustra en los Ejemplos, la temperatura de polimerización para el proceso de la presente invención está, preferentemente, por encima de 160 °C. El límite superior de temperatura se verá influido por consideraciones bien conocidas por los expertos en la técnica, tales como el deseo de maximizar la temperatura de funcionamiento (para reducir la viscosidad de la solución) mientras se mantienen buenas propiedades poliméricas (dado que al aumentar las temperaturas e polimerización generalmente se reduce en peso molecular del polímero). En general, la temperatura de polimerización superior estará, preferentemente, entre 200 y 300 °C (especialmente de 220 a 250 °C). El proceso de reacción más preferido es un "proceso de presión media", lo que significa que la presión en el reactor es, preferentemente, menor de aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kiloPascales o kPa). Las presiones preferidas son de 10.000 a 40.000 kPa, lo más preferentemente de aproximadamente 2.000 a 3.000 psi (aproximadamente 14.000 - 22.000 kPa).

Un proceso de polimerización en fase gaseosa se lleva a cabo normalmente en un reactor de lecho fluidizado. Tales procesos en fase gaseosa se describen ampliamente en la literatura (véanse, por ejemplo las patentes de Estados Unidos n.º 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado emplea un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidiza mediante un flujo de monómero, comonómero y otros componentes opcionales que son, al menos parcialmente, gaseosos. El calor se genera por la entalpía de la polimerización del monómero (y los comonómeros) que fluye a través del lecho. El monómero sin reaccionar, el comonómero y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluidizado y se ponen en contacto con un sistema de enfriamiento para eliminar este calor. La corriente de gas enfriada, incluyendo el monómero, el comonómero y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), se vuelve a hacer circular a continuación a través de la zona de polimerización, junto con el monómero (y comonómero) de "formación" para reemplazar el que se polimerizó en el pase anterior. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor. Como apreciarán los expertos en la materia, la naturaleza "fluidizada" del lecho de polimerización ayuda a distribuir/mezclar uniformemente el calor de la reacción y minimizar así la formación de gradientes de temperatura localizados.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 600 psig. En una realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa). En otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa). En todavía otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C. En todavía otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C. En todavía otra realización específica, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C.

El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de polietileno, pero también pueden emplearse otros monómeros (es decir, comonómeros). Los monómeros y comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C₃₋₁₂, respectivamente, en los que las alfa-olefinas C₃₋₁₂, están no sustituidas o sustituidas por hasta dos radicales alquilo C₁₋₆, monómeros aromáticos de vinilo C₈₋₁₂ que están no sustituidos o sustituidos por

hasta dos sustituyentes seleccionados de entre el grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₄, diolefinas C₄₋₁₂ s de cadena lineal o cíclicas que están no sustituidas o están sustituidas por una radical alquilo. C₁₋₄. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-terc-butil estireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, 5
ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metileno-2-norborneno y 5-etilideno-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, la invención se refiere a un proceso de polimerización que implica la polimerización de etileno con uno o más de los comonómero(s) incluyendo comonómero(s) lineal(es) o ramificado(s) que tiene(n) de 3 a 30
10 átomos de carbono, preferiblemente 3-12 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono.

El proceso es particularmente adecuado para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros, por ejemplo, comonómeros de alfa-olefina tales como propileno, buteno-1, penteno-1,4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y ciclohexeno o una combinación de los mismos. Otros comonómeros para uso con etileno pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y otros monómeros insaturados que incluyen monómeros de acetileno y aldehído. También se pueden usar alfa-olefinas y polienos o macrómeros superiores.

Preferentemente, el primer copolímero de polietileno comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 to 15 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono y, lo más preferiblemente, de 4 to 10 átomos de carbono.

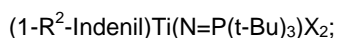
En una realización de la invención, el etileno comprende al menos 75 % en peso del peso total del monómero (es decir, etileno) y el comonómero (es decir, alfa olefina) que se alimenta a un reactor de polimerización.

En una realización de la invención, el etileno comprende al menos 85 % en peso del peso total del monómero (es decir, etileno) y el comonómero (es decir, alfa olefina) que se alimenta a un reactor de polimerización.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador de catalizador.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador de catalizador.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un catalizador de fosfinimina, un soporte y un activador de catalizador, en el que el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula:



en la que R² es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en la que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en la que X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina; un cocatalizador de alquilaluminóxano; y un soporte.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina; un cocatalizador de alquilaluminóxano; un soporte; y un modificador de catalizador.

En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula (1-R²-Ind)Ti(N=P(t-Bu)₃)X₂ en la que R² es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de haluro, y donde X es un ligando activable; y un activador.

5 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-R^2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de haluro, en la que X es un ligando activable; un activador; y un soporte inerte.

10 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-R^2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de haluro, en la que X es un ligando activable; un activador; un soporte inerte; y un modificador de catalizador.

15 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que X es un ligando activable; un activador; y un soporte inerte.

20 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono y se prepara en un único reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$ en la que X es un ligando activable; un activador; un soporte inerte; y un modificador de catalizador.

25 El sistema catalizador de la polimerización puede ser alimentado a un sistema reactor de varias maneras. Si el catalizador de fosfinimina está soportado sobre un soporte adecuado, el catalizador puede alimentarse a un reactor en modo seco usando un alimentador de catalizador seco, ejemplos de los cuales son bien conocidos en la técnica. Como alternativa, se puede alimentar un catalizador de fosfinimina soportado a un reactor como una suspensión en un diluyente adecuado. Si el catalizador de fosfinimina no está soportado, el catalizador se puede alimentar a un reactor como una solución o como una suspensión en un disolvente o diluyentes adecuados. Los componentes del sistema catalítico de polimerización, que pueden incluir un catalizador de fosfinimina, un activador, un secuestrante, un soporte inerte y un modificador del catalizador, pueden combinarse antes de su adición a una zona de polimerización o pueden combinarse en la ruta a una zona de polimerización. Para combinar los componentes del sistema de catalizador de polimerización en la ruta a una zona de polimerización, pueden alimentarse como soluciones o suspensiones (en disolventes o diluyentes adecuados) usando diversas configuraciones de la línea de alimentación que pueden llegar a ser comparables antes de llegar al reactor. Dichas configuraciones pueden diseñarse para proporcionar zonas en las que los componentes del sistema catalizador que fluyen a un reactor pueden mezclarse y reaccionar entre sí a lo largo de varios tiempos de "retención" que pueden moderarse cambiando los caudales de la solución o suspensión de los componentes del sistema catalizador.

40 Opcionalmente, se añaden secuestrantes a un proceso de polimerización. Los secuestrantes son bien conocidos en la técnica.

45 En una realización de la invención, los secuestrantes son compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula: $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$, en la que (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^4) se selecciona de entre alcóxido o arilóxido, uno cualquiera de los cuales tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro, o hidruro; y n es un número de 1 a 3, ambos incluidos, o alquilaluminóxanos que tienen la fórmula: $R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$ en la que cada R^3 se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Algunos secuestrantes preferidos no limitantes útiles en la presente invención incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio u otros compuestos de trialquilaluminio.

55 El secuestrante se puede usar en cualquier cantidad adecuada pero a modo de ejemplos no limitantes solamente, puede estar presente en una cantidad para proporcionar una relación molar de Al:M (en la que M es el metal del compuesto organometálico) de aproximadamente 20 a aproximadamente 2000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500. En general, el secuestrante se añade al reactor antes del catalizador y en ausencia de venenos adicionales y con el tiempo se reduce a 0, o se añade de forma continua.

60 Opcionalmente, los secuestrantes pueden soportarse independientemente. Por ejemplo, se puede añadir un óxido inorgánico que se ha tratado con un compuesto de organoaluminio o alquilaluminóxano al reactor de polimerización. El método de adición de los compuestos de organoaluminio o alquilaluminóxano al soporte no está definido específicamente y se lleva a cabo mediante procedimientos bien conocidos en la técnica.

65

Preparación de la mezcla polimérica

La mezcla polimérica puede formarse utilizando equipos y métodos convencionales, tale como mezclando en seco los componentes individuales y, posteriormente, mezclando en estado fundido en una mezcladora o mezclando los componentes juntos directamente en una mezcladora, tal como, por ejemplo, una mezcladora Banbury, una mezcladora Haake, una mezcladora interna de Brabender o una extrusora de uno o dos tornillos, que puede incluir una extrusora de mezcla y una extrusora de brazo lateral usados directamente aguas abajo de un proceso de polimerización. Una mezcla o combinación de los copolímeros de polietileno primero y segundo se puede indicar por la uniformidad de la morfología de la composición. En otro ejemplo, la mezcla polimérica puede producirse in situ usando una disposición y un proceso de reactor de polimerización de etapas múltiples. En una disposición de reactor de etapas múltiples pueden conectarse en serie dos o más reactores, en los que una mezcla de un primer polímero y catalizador puede transferirse desde un primer reactor a un segundo reactor en el que un segundo polímero puede producirse y mezclarse in situ con el primer polímero. Un reactor de polimerización de múltiples etapas y métodos para usar el mismo pueden ser similares a los comentados y descritos en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 5.677.375. La mezcla de componentes poliméricos en solución también se contempla para uso en la presente invención.

La mezcla polimérica puede incluir al menos 1 % en peso (% en peso) y hasta 99 % en peso del primer copolímero de polietileno y al menos 1 % en peso y hasta 99 % en peso del segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En realizaciones de la invención, la cantidad del primer copolímero de polietileno en la mezcla polimérica estará en el intervalo de un valor bajo de aproximadamente 5 % en peso, o aproximadamente 10 % en peso o aproximadamente 15 % en peso o aproximadamente 20 % en peso o aproximadamente 30 % en peso o aproximadamente 40 % en peso a un valor alto de aproximadamente 60 %, o aproximadamente 70 % en peso o aproximadamente 80 % en peso o aproximadamente 90 % en peso o aproximadamente 95 % en peso, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En realizaciones de la invención, la cantidad del primer copolímero de polietileno en la mezcla polimérica estará en el intervalo de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 7,5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 12,5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, o de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 45 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 7,5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, o de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno. En otras realizaciones de la invención, la cantidad del primer copolímero de polietileno en la mezcla polimérica puede ser de al menos 5 % en peso o al menos 10 % en peso, al menos 15 % en peso, o al menos 20 % en peso, o al menos 25 % en peso, o al menos 30 % en peso, o al menos 35 % en peso, pero menos de aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la cantidad del primer copolímero de polietileno en la mezcla polimérica puede ser de al menos 50 % en peso o al menos 60 % en peso, al menos 70 % en peso, o al menos 80 % en peso, o al menos 90 % en peso, o al menos 100 % en peso, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 1-99 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 99-1 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 95-5 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 1-50 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 99-50 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 5-50 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 95-50 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 95-50 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 5-50 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

5 En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 95-60 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 5-40 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

10 En una realización de la invención, la mezcla polimérica comprende 90-50 % en peso de un primer copolímero de polietileno y 10-50 % en peso de un segundo copolímero de polietileno, basado en el peso total del primero y segundo copolímeros de polietileno.

Aditivos

15 La mezcla polimérica o los componentes de la mezcla polimérica (es decir, el primero y/o segundo copolímeros de polietileno) de la presente invención, también pueden contener aditivos, tales como, por ejemplo, antioxidantes primarios (tales como fenoles impedidos, incluyendo vitamina E); antioxidantes secundarios (tales como fosfitos y fosfonitos); agentes de nucleación, plastificantes o auxiliares de proceso (tales como fluoroelastómero y/o auxiliar de proceso unido a polietilenglicol), secuestrantes ácidos, estabilizantes, agentes anticorrosión, agentes de soplado, otros absorbentes de la luz ultravioleta tales como antioxidantes que rompen cadena, etc., inactivadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agente antibloqueo, pigmentos, colorantes y cargas, y agentes de curado tales como peróxido.

25 Estos y otros aditivos comunes en la industria de poliolefina pueden estar presentes en la mezcla polimérica (y/o en el primero y/o segundos copolímeros de polietileno) a entre 0,01 y 50 % en peso en una realización y de 0,1 a 20 % en peso en otra realización, y de 1 a 5 % en peso en otra realización, en la que un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de % en peso con cualquier límite inferior de % en peso.

30 En una realización de la invención, antioxidantes y estabilizantes tales como fosfitos orgánicos y antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en la mezcla polimérica (y/o en el primer y/o segundos copolímeros de polietileno) de 0,001 a 5 % en peso en una realización y de 0,01 a 0,8 % en peso en otra realización, y de 0,02 a 0,5 % en peso en otra realización más. Los ejemplos no limitantes de fosfitos orgánicos que son adecuados son tris (2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168) y tris(nonilfenil)fosfito (WESTON 399). Los ejemplos no limitantes de antioxidantes fenólicos incluyen 3,5 di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato de octadecilo (IRGANOX 1076) y pentaeritritil tetrakis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato (IRGANOX 1010); y 1,3,5-Tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-isocianurato (IRGANOX 3114).

40 Las cargas pueden estar presentes en la mezcla polimérica (y/o en el primer y/o segundos copolímeros de polietileno) de 0,1 a 50 % en peso en una realización y de 0,1 a 25 % en peso de la composición en otra realización y de 0,2 a 10 % en peso en otra realización más. Las cargas incluyen, pero sin limitación, dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitados o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de cinc, litopona, zircono, corindón, espinela, apatita, polvo de Barytes, sulfato de bario, magnesita, negro de carbón, dolomita, carbonato cálcico, talco y compuestos de hidrotalcita de los iones Mg, Ca, o Zn con Al, Cr o Fe y CO₃ y/o HPO₄, hidratados o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio hidroclicó, fibras de vidrio, arcillas, alúmina y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, retardantes de llama de cromo, fósforo y bromados, trióxido de antimonio, sílice, silicona y mezclas de los mismos. Estas cargas pueden incluir particularmente cualquier otra carga y cargas porosas y soportes que son conocidos en la técnica.

50 Las sales de ácidos grasos también pueden estar presentes en las mezclas poliméricas (y/o en el primer y/o segundo copolímeros de polietileno). Dichas sales pueden estar presentes de 0,001 a 2 % en peso en la mezcla polimérica o en los componentes de la mezcla polimérica en una realización, y de 0,01 a 1 % en peso en otra realización. Ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido erúico, metales adecuados incluyendo Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb y así sucesivamente. Las sales de ácidos grasos deseables se seleccionan de estearato de magnesio, estearato de calcio, estearato sódico, estearato de cinc, oleato de calcio, oleato de cinc y oleato de magnesio.

60 Con respecto al proceso físico de introducción a la mezcla polimérica (y/o el primer y/o segundos copolímeros de polietileno) de uno o más aditivos, debe producirse una mezcla suficiente para asegurar que se producirá una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto acabado. La mezcla polimérica (y/o los copolímeros de polietileno primero y/o segundo) pueden estar en cualquier forma física cuando se usan para mezclarse con uno o más aditivos. En una realización, los gránulos del reactor, definidos como los gránulos de la mezcla polimérica (y/o el primer y/o los segundos copolímeros de polietileno) que se aíslan y se usan para mezclar con los aditivos. Los gránulos del reactor tienen un diámetro promedio de 10 µm a 5 mm, y de 50 µm a 10 mm en otra realización. Como

alternativa, la mezcla polimérica o sus componentes pueden estar en forma de gránulos, tal como, por ejemplo, que tienen un diámetro promedio de 1 mm a 6 mm que se forman a partir de la extrusión en estado fundido de los gránulos del reactor.

- 5 Un método para mezclar los aditivos con la mezcla polimérica (y/o los copolímeros de polietileno primero y/o segundo) es poner en contacto los componentes en un vaso u otros medios físicos de mezcla, estando el copolímero en forma de gránulos de reactor. Esto se puede seguir, si se desea, mediante mezcla en estado fundido en un extrusor. Otro método de mezclar los componentes es fundir la mezcla polimérica o los gránulos de componente de la mezcla polimérica con los aditivos directamente en una extrusora, o cualquier otro medio de fusión.

10

Producción de película

15 El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de película de plástico. El proceso emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el plástico fundido (por ejemplo, la mezcla polimérica) y lo fuerza a través de un troquel anular. Las temperaturas de extrusión típicas son de 330 a 500 °F, especialmente de 350 a 460 °F.

20 La película de polietileno se extrae del molde y se conforma en una forma de tubo y, finalmente, se pasa a través de un par de rodillos de estiramiento o de laminación. A continuación se introduce aire comprimido interno desde un mandril, haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una "burbuja" del tamaño deseado. Por lo tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, concretamente en la dirección axial (mediante el uso de aire forzado que "sopla" el diámetro de la burbuja) y en la dirección longitudinal de la burbuja (por la acción de un elemento de bobinado que tira de la burbuja a través de la maquinaria). También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale del molde. La anchura de la película se varía introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo así el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de estiramiento o rodillo de laminación para controlar la velocidad de estiramiento.

30 A continuación, se pliega la burbuja en dos capas dobladas de película inmediatamente después de pasar a través de los rodillos de estiramiento o de laminación. La película enfriada se puede procesar posteriormente mediante corte o sellado para producir varios productos de consumo. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, los expertos en la técnica de fabricación de películas sopladas creen generalmente que las propiedades físicas de las películas acabadas están influidas tanto por la estructura molecular de un copolímero de polietileno como por las condiciones de procesamiento. Por ejemplo, se cree que las condiciones de procesamiento influyen en el grado de orientación molecular (tanto en la dirección de la máquina como en la dirección axial o transversal).

35 Generalmente se considera deseable un equilibrio de la orientación molecular de la "dirección de la máquina" ("MD") y dirección transversal ("TD"), que es perpendicular a MD), para las películas asociadas con la invención (por ejemplo, resistencia al impacto por dardo, de desgarrar en la dirección de la máquina y la dirección transversal).

40 Por lo tanto, se reconoce que estas fuerzas de estiramiento sobre la "burbuja" pueden afectar a las propiedades físicas de la película acabada. En particular, se sabe que la "relación de soplado" (es decir, la relación entre el diámetro de la burbuja soplada y el diámetro del molde anular) puede tener un efecto significativo sobre la resistencia al impacto por dardo y la resistencia al desgarrar de la película terminada.

45 La descripción anterior se refiere a la preparación de películas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse por 1) un proceso de "coextrusión" que permite introducir más de una corriente de polímero fundido en un molde anular que da como resultado una membrana de película multicapa o 2) un proceso de laminación en el que las capas de película se laminan juntas.

50 En una realización de la invención, las películas de la presente invención se preparan utilizando el procedimiento de película soplada descrito anteriormente.

55 Un proceso alternativo es el denominado proceso de película colada, en el que un copolímero de polietileno (o mezcla polimérica) se funde en un extrusor, a continuación se hace pasar a través de un molde de hendidura lineal, "moldeando" de este modo una película plana delgada. La temperatura de extrusión para la película colada es normalmente algo más caliente que la utilizada en el proceso de película soplada (con temperaturas normalmente operativas de 450 a 550 °F). En general, la película fundida se enfría (inactiva) más rápidamente que la película soplada.

60 En una realización de la invención, las películas de la presente invención se preparan utilizando un proceso de película fundida.

65 Las películas de la invención pueden ser películas de una o varias capas. Las películas de varias capas pueden comprender una o más capas formadas a partir de la mezcla polimérica. Las películas pueden tener también una o más capas adicionales formadas a partir de otros materiales, tales como otros polímeros, polietileno lineal de baja

densidad (LLDPE), polietileno de densidad media, polipropileno, poliéster, polietileno de baja densidad (HPLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), etileno acetato de vinilo, etileno alcohol vinílico y similares.

5 Las películas de múltiples capas pueden formarse por métodos bien conocidos en la técnica. Si todas las capas son polímeros, los polímeros pueden coextruirse a través de un bloque de alimentación de coextrusión y un conjunto de molde para producir una película con dos o más capas adheridas juntas pero que difieren en su composición. También pueden formarse películas de capas múltiples por recubrimiento por extrusión, con lo que un material de sustrato se pone en contacto con el polímero fundido caliente a medida que sale del molde.

10 Propiedades de la película de mezcla polimérica.

15 Las películas de la presente invención se preparan a partir de las mezclas poliméricas como se ha definido anteriormente. En general, un aditivo como se ha descrito anteriormente se mezcla con las mezclas poliméricas antes de la producción de la película. Las mezclas poliméricas y películas tienen un equilibrio de las propiedades de procesamiento y mecánicas, así como buenas propiedades ópticas. Por consiguiente, en una realización de la invención, una película monocapa de 1 mil tendrá una resistencia al impacto por dardo ≥ 250 g/mil, y un 1 % de módulo secante en MD superior a 140 MPa junto con buenas propiedades ópticas de la película.

20 En realizaciones de la invención, la película tendrá un impacto por dardo ≥ 220 g/mil o ≥ 230 g/mil o ≥ 240 g/mil o ≥ 250 g/mil o ≥ 350 g/mil, o ≥ 400 g/mil o ≥ 450 g/mil o ≥ 500 g/mil o ≥ 550 g/mil o ≥ 600 g/mil o ≥ 650 g/mil o ≥ 700 g/mil. En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 230 g/mil a 900 g/mil. En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 250 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 300 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 350 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 400 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 450 g/mil a 750 g/mil. En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 500 g/mil a 750 g/mil. En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 550 g/mil a 750 g/mil. En todavía otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 600 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 650 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 650 g/mil a 800 g/mil.

35 En realizaciones de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD (desgarro en MD/desgarro en TD) inferior a 0,95, pero superior a 0,10, o inferior a 0,80, pero superior a 0,10. En otra realización de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro TD de 0,10 a 0,95. En otra realización de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro TD de 0,10 a 0,80. En otra realización de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro TD de 0,10 a 0,75. En otra realización más de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,1 a 0,70. En todavía otra realización más de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,2 a 0,70. En todavía otra realización más de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,25 a 0,65.

45 En realizaciones de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de ≥ 120 MPa, o ≥ 130 MPa, o ≥ 140 MPa, o ≥ 150 MPa, o ≥ 160 MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 120 MPa, a 260 MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 130 MPa, a 230 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 130 MPa, a 210 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 120 MPa, a 200 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 120 MPa, a 190 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 130 MPa, a 180 MPa.

55 En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de ≥ 130 MPa, o ≥ 140 MPa, o ≥ 150 MPa, o ≥ 160 MPa, o ≥ 170 MPa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 120 MPa a 280 MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 120 MPa a 270 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 120 MPa a 260 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 130 MPa a 240 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 130 MPa a 220 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 120 MPa a 220 MPa. En otra

realización más de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1% de 130 MPa a 210 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1% de 130 MPa a 200 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1% de 130 MPa a 190 MPa.

En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 15 % y un brillo a 45° de al menos 40. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 15 % y un brillo a 45° de al menos 45. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 12% y un brillo a 45° de al menos 50. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 12% y un brillo a 45° de al menos 55. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 10% y un brillo a 45° de al menos 50. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 10% y un brillo a 45° de al menos 55. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 10% y un brillo a 45° de al menos 60. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 7% y un brillo a 45° de al menos 55. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 7% y un brillo a 45° de al menos 60. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 7% y un brillo a 45° de al menos 65. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá una turbidez de menos del 7% y un brillo a 45° de al menos 70.

La película puede, a modo de ejemplo no limitante, tener un espesor total que varía de 0,5 mil a 4 mil (nota: 1 mil = 0,0254 mm), que dependerá, por ejemplo, de la separación del molde utilizada durante la fundición de película o soplado de película.

La descripción anterior se aplica a películas monocapa. Sin embargo, las películas de la presente invención puede usarse en una película multicapa. Las películas multicapa pueden fabricarse utilizando un proceso de coextrusión o un proceso de laminación. En coextrusión, se suministra una pluralidad de corrientes de polímero fundido a un molde anular (o molde plano) que da como resultado una película multicapa al enfriarse. En la laminación, una pluralidad de películas se unen entre sí utilizando, por ejemplo, adhesivos, uniéndose con calor y presión y similares. Una estructura de película multicapa puede, por ejemplo, contener capas de unión y/o capas de sellado.

La película de la presente invención puede ser una capa de piel o una capa de núcleo y se puede usar en al menos una o una pluralidad de capas en una película multicapa. El término "núcleo" o la frase "capa central", se refiere a cualquier capa de película interna en una película multicapa. La frase "capa de piel" se refiere a una capa más externa de una película multicapa (por ejemplo, tal como se utiliza en la producción de envases de producto). La frase "capa sellante" se refiere a una película que está implicada en el sellado de la película a sí misma o a otra capa en una película multicapa. Una "capa de unión" se refiere a cualquier capa interna que adhiere dos capas entre sí.

A modo de ejemplo no limitante únicamente, el espesor de las películas multicapa puede ser de aproximadamente 0,5 mil a aproximadamente 10 mil de espesor total.

En una realización de la invención, una estructura de película monocapa o multicapa comprende al menos una capa que comprende una mezcla polimérica que comprende los copolímeros de polietileno primero y segundo descritos anteriormente.

A modo de ejemplos no limitantes, las películas se pueden utilizar para bolsas de trabajo pesado, película retráctil, película extensible, película agrícola, bolsas de basura y bolsas de compra. Las películas se pueden producir por extrusión por soplado, extrusión de colada, coextrusión y se incorporan también en estructuras laminadas.

En una realización de la invención, se proporciona una película soplada que comprende la mezcla polimérica descrita anteriormente.

En una realización de la invención, se proporciona una película colada que comprende la mezcla polimérica descrita anteriormente.

En realizaciones de la invención, se proporciona una película de estiramiento o una película retráctil que comprende la mezcla polimérica descrita anteriormente.

En realizaciones de la invención, se proporciona una película soplada o una película colada que tiene una turbidez de menos del 10 % y un brillo a 45° superior a 55 que comprende la mezcla polimérica descrita anteriormente.

En una realización de la invención, se proporciona una película de estiramiento o una película colada que tiene una turbidez de menos del 10 % y un brillo a 45° superior a 55 que comprende la mezcla polimérica descrita anteriormente.

Ejemplos

General

- 5 Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire y/o a la humedad se llevaron a cabo bajo nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk y cánula, o en una guantera. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn et. al. en *Organometallics* 1996, v15, p.1518 o se utilizan directamente después de almacenar sobre tamices moleculares 4 A activados. El metilaluminoxano utilizado fue una solución de MAO al 10 % en tolueno suministrada por Albemarle que se usó tal como se recibió. El soporte utilizado fue sílice Sylopol 2408 obtenido de W.R. Grace. & Co. El soporte se calcinó por fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas, seguido de nitrógeno a 600 °C durante 6 horas y se almacenó en nitrógeno.

15 El índice de fusión, I_2 , en g/10 min se determinó sobre un Plastómero Tinius Olsen (Modelo MP993) de acuerdo con la condición F de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fusión, I_{10} , se determinó de acuerdo con la condición F de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos. El índice de fusión de carga alta, I_{21} , en g/10 se determinó de acuerdo con la condición E de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos. El índice de fluidez o "MFR" para abreviar (también denominado en ocasiones índice de fusión) es I_{21}/I_2 .

20 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) según la norma ASTM D792.

25 La información sobre el peso molecular (M_w , M_n y M_z en g/mol) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n), y la distribución del peso molecular promedio Z (M_z/M_w) se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se llevaron a cabo sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación estándar relativa de 2,9 % para el peso molecular promedio en número ("Mn") y 5,0 % para el peso molecular promedio en peso ("Mw"). Se prepararon soluciones de muestra de polímero (1 a 2 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. El antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 equipada con cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto, con un índice de refracción diferencial (DRI) como el detector de concentración. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 200 ml. Los datos brutos se procesaron con el software Cirrus GPC. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución estrecha. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo estándar ASTM D6474.

40 La frecuencia de ramificación de las muestras de copolímero (es decir, la ramificación de cadena corta, SCB por 1000 carbonos) y el contenido de comonomero C_6 (en % en peso) se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) según el método de ASTM D6645-01. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

45 La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y por lo tanto de la distribución de comonomeros) se llevó a cabo usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FT-IR del eluyente. Para la calibración se utilizaron patrones de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

50 Las placas moldeadas por compresión extraíbles con hexano se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D5227.

55 Para determinar el índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$, que también se denomina $CDBI(50)$ en la presente invención, se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para el copolímero. Esto se logra utilizando datos adquiridos de la técnica TREF. Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción de peso frente al contenido de comonomero, a partir del que se determina el $CDBI_{50}$ estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero en cada lado de la mediana (véase, el documento WO 93/03093 para la definición de $CDBI_{50}$). El porcentaje en peso de copolímero que eluye a 90-105 °C se determina calculando el área bajo la curva de TREF a una temperatura de elución de 90 a 105 °C. El porcentaje en peso de copolímero que eluye por debajo de 40 °C y por encima de 100 °C se determinó de manera similar. Con el fin de simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución, se supone que todas las fracciones tienen un $M_n \geq 15.000$, en el que M_n es el peso molecular promedio en número de la fracción. Todas las fracciones de peso bajo presentes representan generalmente una porción trivial del polímero. El resto de esta descripción y las reivindicaciones adjuntas mantienen esta convención de asumir que todas las fracciones tienen un $M_n \geq 15.000$ en la determinación del $CDBI_{50}$.

El método de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) específico usado en este documento fue como sigue. Se introdujeron muestras poliméricas homogéneas (granuladas, de 50 a 150 mg) en el recipiente del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con de 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante de 1 a 3 horas. A continuación, la solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrado a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante de 30 a 45 minutos, se dejó cristalizar la solución de polímero con un descenso de la temperatura desde la temperatura de estabilización hasta 30 °C (0,1 °C o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una pendiente de la temperatura de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

Los procedimientos de TREF descritos anteriormente son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden usarse para determinar la modalidad de un perfil de TREF, un CDBI₅₀, un % en peso del copolímero que eluye a o por debajo de 40 °C, un % en peso del copolímero que eluye a o por debajo de 100 °C, un % en peso del copolímero que eluye a de 90 °C a 105 °C, un valor de T(75)-T(25), así como las temperaturas o intervalos de temperatura en los que se producen máximos de elución (picos de elución).

Los puntos de fusión que incluyen un punto de fusión máximo (T_m) y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros se determinan usando un analizador térmico TA Instrument DSC Q1000 a 10 °C/min. En una medición de DSC, se aplica a los polímeros un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 200 °C o viceversa, para minimizar el historial termomecánico asociado con ellos. El punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad se determinan mediante la temperatura pico primaria y el área total bajo la curva de DSC, respectivamente, a partir de los segundos datos de calentamiento. La temperatura máxima de fusión T_m es el pico de temperatura más alto, cuando dos picos están presentes en un perfil de DSC bimodal (normalmente también teniendo la altura del pico más alta).

La resistencia a la fusión de un polímero se mide en un reómetro capilar Rosand RH-7 (diámetro del cuerpo = 15 mm) con un molde plano de 2 mm de diámetro, relación L/D 10:1 a 190 °C. Transductor de presión: 10.000 psi (68,95 MPa). Velocidad del pistón: 5,33 mm/min. Ángulo de arrastre: 52° Velocidad incremental de arrastre: 50 - 80 m/min² o 65 ± 15 m/min². Una masa fundida de polímero se extruye a través de un molde capilar a una velocidad constante y, después, la hebra de polímero es estirada a una velocidad de arrastre creciente hasta que se rompe. El valor estacionario máximo de la fuerza en la región de meseta de una curva de fuerza frente al tiempo se define como la resistencia a la fusión del polímero.

Análisis mecánico dinámico (DMA). Mediciones reológicas (por ejemplo, medidas de cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación (10 %) se llevaron a cabo en un reómetro dinámico de Rheometrics SR5 Stress con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo de barrido de frecuencia con cobertura total de nitrógeno. Las muestras de polímero se estabilizan apropiadamente con los aditivos antioxidantes y luego se insertan en el dispositivo de ensayo durante al menos un minuto de precalentamiento para asegurar que la fuerza normal disminuye de nuevo a cero. Todos los experimentos con DMA se realizan a una deformación del 10 %, de 0,05 a 100 rad/s y a 190 °C. Se usa el software Orchestrator para determinar los parámetros viscoelásticos, incluyendo el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el ángulo de fase (δ), el módulo complejo (G*) y la viscosidad compleja (η*).

Los datos de viscosidad compleja |η*(ω)| frente a la frecuencia (ω) se ajustaron a continuación en la curva utilizando el modelo empírico modificado de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de corte cero η₀, el tiempo de relajación viscoso característico T₁ y la amplitud del parámetro a de reología. El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) utilizado es el siguiente:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 / [1 + (\tau_1 \omega)^a]^{(1-n)/a}$$

en el que: |η*(ω)| = magnitud de la viscosidad de corte compleja; η₀ = viscosidad de corte cero; T₁ = tiempo de relajación característico; a = a = "amplitud" del parámetro de reología (que también se denomina "exponente de corte de Carreau-Yasuda" o el "parámetro CY a" o simplemente el "parámetro a" en la presente invención); n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada a 2/11; y ω = frecuencia angular de deformación oscilante. Los detalles del significado e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989), C. A. Hieber y H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992), y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987, cada una de ellas incorporada en el presente documento por referencia en su totalidad).

El índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI) se determinó de acuerdo con el método proporcionado en la solicitud de patente de Estados Unidos N.º 2011/0212315. El SHI se define como SHI(ω)=η*(ω)/η₀ para cualquier frecuencia dada (ω) para la medición de la viscosidad dinámica, en la que η₀ es la viscosidad de corte cero a 190 °C

- determinada a través de la regla empírica de Cox-Merz. η^* es la viscosidad compleja a 190 °C determinable por cizalladura dinámica (sinusoidal) o deformación de un copolímero según se determina en un reómetro rotacional Rheometrics SR5 Stress usando geometría de placa paralela. De acuerdo con la regla de Cox-Merz-Rule, cuando la frecuencia (ω) se expresa en unidades radianes, a velocidades de cizalladura bajas, el valor numérico de η^* es igual al de la viscosidad intrínseca convencional basada en mediciones capilares de baja cizalladura. El experto en el campo de la reología está bien versado en la determinación de η^0 de este modo. La relación de adelgazamiento por cizalladura ($\eta_{0,1}^*/\eta_{10}^*$) se puede determinar de forma similar usando DMA determinando la viscosidad compleja a frecuencias de 0,1 y 10 rad/s.
- Las películas de los presentes ejemplos se realizaron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Mass, usando utilizando un diámetro del molde de 4 pulgadas y una separación del molde de 35 o 100 mil. Esta línea de película soplada tiene una salida estándar de más de 100 libras por hora y está equipada con un motor de 50 caballos de vapor. La velocidad del tornillo era de 35 a 50 RPM. El tornillo extensor tiene un diámetro de 2,5 milímetros y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de la línea de congelación (FLH) son de 420 a 430 °F y de 16 a 18 pulgadas, respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación típica de soplado (BUR) para las películas sopladas preparadas en esta línea es de 1,5/1 a 4/1. Para estos experimentos se utilizó un molde anular que con una separación de 35 mil. Las películas de este ejemplo se prepararon usando un punto de BUR objetivo de 2,5: 1 y un punto objetivo de espesor de película de 1,0 mil.
- La turbidez (%) se midió de acuerdo con los procedimientos especificados en la norma ASTM D 1003-07, usando un medidor de turbidez BYK-Gardner (Modelo Haze-gard plus.).
- La resistencia al impacto por dardo se midió en un dispositivo de ensayo de impacto por dardo (Modelo D2085AB/P) fabricado por Kayeness Inc. de acuerdo con la norma ASTM D-1709-04 (método A).
- Se midieron las resistencias al desgarro en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) en un ProTear™ Tear Tester fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. de acuerdo con la norma ASTM D-1922.
- La resistencia a la perforación se midió en un MTS Systems Universal Tester (Modelo SMT(HIGH)-500N-192) de acuerdo con la norma ASTM D-5748
- Se midió el módulo secante de MD o de TD en un analizador universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) a una velocidad de cruceta de 0,2 pulgadas/min hasta un 10 % de deformación de acuerdo con la norma ASTM D-882-10. El módulo secante de MD o TD se determinó mediante una pendiente inicial de la curva tensión-deformación desde una deformación de origen a 1 %.
- Las pruebas de tensión de la película se llevaron a cabo en un instrumento analizador universal de 5 cabezas (modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM D-882-10.
- El brillo se midió en una unidad BYK-Gardner 45 ° Micro-Gloss de acuerdo con la norma ASTM D2457-03.
- Se preparó un sello sujetando dos tiras de película de 2,0 mil entre las barras de sellado superiores e inferiores calentadas en un sellador SL-5 hecho por Lako Tool durante 0,5 segundos, una presión de sujeción de la barra de sellado de 40 psi para cada temperatura en el intervalo desde el inicio del sellado hasta la fusión. Se midió la resistencia del sello o parámetro de sellabilidad en función de la temperatura de sellado en un instrumento analizador universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM F88-09.

Componentes de la mezcla polimérica

- Resinas 1A-1F: El primer copolímero de polietileno. Estas resinas se prepararon usando un catalizador soportado que tiene la fórmula $(1-C_6F_5CH_2-Indenil)((t-Bu)_3P=N)TiCl_2$ como se describe adicionalmente a continuación.
- Síntesis de $(1-C_6F_5CH_2-Indenil)((t-Bu)_3P=N)TiCl_2$. Al indeno destilado (15,0 g, 129 mmol) en heptano (200 ml) se añadió BuLi (82 ml, 131 mmol, 1,6 M en hexanos) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se agitó durante una noche. La mezcla se filtró y la torta de filtro se lavó con heptano (3 x 30 ml) para dar indenillitio (15,62 g, rendimiento del 99 %). El indenillitio (6,387 g, 52,4 mmol) se añadió en forma de un sólido durante 5 minutos a una solución agitada de $C_6F_5CH_2-Br$ (13,65 g, 52,3 mmol) en tolueno (100 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se agitó durante 4 horas. La mezcla del producto se filtró y se lavó con tolueno (3 x 20 ml). Los filtrados combinados se evaporaron a sequedad para proporcionar 1- $C_6F_5CH_2$ -indeno (13,58 g, 88 %). A una suspensión agitada de $TiCl_4 \cdot 2THF$ (1,72 g, 5,15 mmol) en tolueno (15 ml) se añadió $(t-Bu)_3P=N-Li$ sólido (1,12 g, 5 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se calentó a 100 °C durante 30 minutos y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Esta mezcla que contiene $((t-Bu)_3P=N)TiCl_3$ (1,85 g, 5 mmoles) en la siguiente reacción. A una solución en THF (10 ml) de 1- $C_6F_5CH_2$ -indeno (1,48 g, 5 mmol) enfriada a -78 °C se añadió n-butillitio (3,28 ml, 5 mmol, 1,6 M en hexanos) durante 10 minutos. La solución naranja oscuro resultante se agitó durante 20 minutos y después se transfirió a través de una aguja de extremo doble a una

suspensión en tolueno de $((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiCl}_3$ (1,85 g, 5 mmol). Se retiró el enfriamiento de la mezcla de reacción que se agitó durante otros 30 minutos. Los disolventes se evaporaron para proporcionar un residuo pastoso amarillo. El sólido se volvió a disolver en tolueno (70 ml) a 80 °C y se filtró en caliente. El tolueno se evaporó para proporcionar

5 Secado del modificador de catalizador. Se cargaron 950 g de Armostat® 1800 comercialmente disponible (pf 50 °C, $p_e > 300$ °C), que se usó como modificador de catalizador, en un matraz de fondo redondo de 2 l y se fundió en un baño de aceite a 80 °C. La temperatura del baño de aceite se elevó después a 110 °C y se aplicó un vacío elevado mientras se mantenía la agitación. Al principio se observaron muchas burbujas debido a la liberación de gas y vapor
10 de humedad. Aproximadamente dos horas después, la emisión de gas disminuyó y el calentamiento/evacuación continuó durante otra hora. El material de Armostat 1800 se enfrió luego a temperatura ambiente y se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta su uso.

15 Para determinar el nivel de humedad en el Armostat 1800, se preparó un 15 % en peso de una solución de Armostat en tolueno previamente secada y se determinó la humedad de la solución mediante el método de titulación de Karl-Fischer. Se determinaron los niveles de humedad en Armostat 1800, tal como se recibieron del proveedor comercial, así como los secados mediante métodos tradicionales (es decir, secando la solución sobre tamices moleculares) y mediante el uso de destilación de agua a baja presión. Se encontró que el modificador de catalizador no purificado producía una solución de tolueno al 15 % en peso que contenía 138 ppm de H_2O . Se encontró que el modificador de
20 catalizador secado sobre tamices moleculares producía una solución de tolueno al 15 % en peso que contenía 15-20 ppm de H_2O . Se encontró que el modificador de catalizador que se secó por destilación al vacío de agua producía una solución de tolueno al 15 % en peso que tenía 14-16 ppm de H_2O . Por tanto, se ha demostrado que la simple destilación al vacío para eliminar el agua es tan eficaz como los métodos de secado que emplean tamices moleculares. De hecho, la destilación al vacío tiene una ventaja sobre el uso de tamices moleculares como agente
25 secante en cuanto a que requiere mucho menos tiempo (los tamices moleculares tardan más de 2 días en secar el modificador de catalizador suficientemente y se necesitan múltiples lotes de los tamices) y es más rentable (el uso de tamices condujo a una disminución de la concentración del modificador del catalizador en la solución de tolueno debido a la absorción del modificador del catalizador en los tamices, y requirió grandes cantidades de disolvente para solubilizar suficientemente el modificador del catalizador para lograr un contacto eficaz con los tamices).

30 Preparación del catalizador soportado. La sílice Sylopol 2408 adquirida de Grace Davison se calcinó por fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas y posteriormente con nitrógeno a 600 °C durante 6 horas. Se añadieron 114,273 gramos de sílice calcinada a 620 ml de tolueno. Se añadieron 312,993 g de una solución de MAO que contenía un
35 4,5 % en peso de Al adquirido en Albemarle a la suspensión de sílice cuantitativamente. La mezcla se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La velocidad de agitación debe ser tal que no rompa las partículas de sílice. Se pesaron 2,742 gramos de $(1\text{-C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{-Indenil})((t\text{-Bu})_3\text{P}=\text{N})\text{TiCl}_2$ (preparado como se ha indicado anteriormente en el Ejemplo 1) en una botella de Pyrex de 500 ml y se añadieron 300 ml de tolueno. La solución de complejo metálico se añadió cuantitativamente a la suspensión de sílice. La suspensión resultante se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Se pesaron 21,958 g de 18,55 % en peso de solución en tolueno de Armostat® 1800 en un recipiente
40 pequeño y se transfirieron cuantitativamente a la suspensión de sílice. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos adicionales, tras lo cual se filtró la suspensión, dando un filtrado transparente. El componente sólido se lavó con tolueno (2 x 150 ml) y después con pentano (2 x 150 ml). El producto final se secó al vacío hasta entre 450 y 200 mtorr y se almacenó en nitrógeno hasta su utilización. El catalizador terminado tenía un color amarillo claro a naranja claro. El catalizador tenía 2,7 % en peso de Armostat presente.

45 Polimerización - TSR

Se llevaron a cabo experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor de escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento en fase gaseosa continua (para un ejemplo de un reactor TSR
50 montado véase la solicitud de patente europea n.º 659.773A1). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 75 °C-90 °C con una presión de funcionamiento total de 300 libras por pulgada cuadrada (psig). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 65,0 y 0,5-2,0 % en moles, respectivamente. El hidrógeno se midió en el reactor en una proporción molar de alimentación de 0,0008-0,0020 con relación a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 34-64 % en moles). Una velocidad de
55 producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora. Se utilizó un lecho de semillas y antes de la polimerización se lavó con una pequeña cantidad de trietilaluminio, TEAL para limpiar impurezas. Antes de la introducción del catalizador, se eliminó el TEAL del reactor. El catalizador se alimentó al reactor junto con una pequeña cantidad de solución de TEAL diluida (0,25 % en peso) durante la fase de arranque. La adición de TEAL se interrumpió una vez que se alcanzó la velocidad de producción de polímero deseada. Como alternativa, el reactor se
60 puede iniciar con la línea de alimentación de catalizador sola durante la fase de arranque de la polimerización (es decir, sin alimentar inicialmente la solución de TEAL). La reacción de polimerización se inició en condiciones de concentración baja de comonomero, seguido por ajuste gradual de la relación entre el comonomero y el etileno para proporcionar la densidad de polímero objetivo.

65

Granulación de resinas granulares. 500 ppm de Irganox 1076 y 1000 ppm de Irgafos 168 se mezclaron en seco con la resina granular antes de la granulación. La mezcla en polvo resultante se extruyó sobre una extrusora de doble husillo Leistritz con un diámetro de tornillo de 38 mm y una relación UD de 33/1 en atmósfera de nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. Las condiciones de granulación de la extrusora se fijaron a una temperatura de fusión de 210 °C con una velocidad de salida de 20 a 25 lb/h, una velocidad de tornillo de 120 rpm y una velocidad del granulador de 30 a 40 rpm. La resina granulada se enfrió y después se recogió para la caracterización de la resina y la evaluación de la película.

La información de la composición del catalizador y las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 1 para los ejemplos 1A y 1B (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; H2 = hidrógeno; y C6/C2, por ejemplo, es la relación molar de alimentación de cada componente al reactor). Los datos poliméricos para las resinas 1A y 1B resultantes se proporcionan en la Tabla 2.

Planta piloto de polimerización

Los experimentos de copolimerización de etileno/1-hexeno se llevaron a cabo en un reactor de escala de fase piloto de fase gaseosa en lecho fluidizado continuo. Un ejemplo de una configuración de reactor y parámetros operativos típicos del proceso se da en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 8.338.551 B2 y en la solicitud de patente europea n.º 1.308.464 A1 (véanse los Ejemplos 10 y 11). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C-85 °C con una presión de funcionamiento total de 300 libras por pulgada cuadrada (psig). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 35 - 50,0 y 0,5-2,0 % en moles, respectivamente. El hidrógeno se midió en el reactor en una proporción molar de alimentación de 0,0008-0,0015 con relación a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 34-49 % en moles). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 100 a 250 kg de polietileno por hora. Se utilizó un lecho de semillas y antes de la polimerización se lavó con una pequeña cantidad de trietilaluminio, TEAL para limpiar impurezas. La composición de gas requerida de etileno, 1-hexeno, hidrógeno, nitrógeno y pentano/isopentano en el reactor se construye a las cantidades diana antes de la inyección del catalizador. El nivel de pentano/isopentano puede variar de 9-17 % en moles en el reactor. El reactor se inició con la línea de alimentación del catalizador sola sin secuestro adicional con TEAL durante el inicio de la polimerización. La reacción de polimerización se inició en condiciones de concentración baja de comonómero y concentración de hidrógeno más alta, seguido por ajuste gradual de la relación del comonómero y etileno y la relación de hidrógeno y etileno para conseguir una densidad de polímero y el índice de fusión objetivo. La granulación de la resina granular se llevó a cabo según la escala TSR (véase anteriormente).

La información de la composición del catalizador y las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 1 para los ejemplos 1C-1F ((C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; H2 = hidrógeno; y C6/C2, por ejemplo, es la relación molar de alimentación de cada componente al reactor). Los datos de polímero para las resinas resultantes 1C-1F se proporcionan en la Tabla 2.

TABLA 1

N.º de Ejemplo	TSR		Planta piloto			
	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Catalizador						
Ti, % p	0,14	0,12	0,12	0,134	0,134	0,134
Al, % p	9,4	7	7	7,86	7,86	7,86
Si, % p	35,5	38,3	37,8	37,3	37,3	37,3
Armostat, % p	2,7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Proceso						
Productividad (g PE/g Cat)	3400	1300	2480	3675	5656	5339
Etileno (% molar)	50	56	39	45	46	44
Hidrógeno (% molar)	0,035	0,034	0,029	0,027	0,032	0,032
1-Hexeno (% molar)	0,8603	0,9586	0,6903	0,8562	0,8049	0,7671
C6/C2 (mol/mol alimentación al reactor)	0,0232	0,0215	0,0251	0,0260	0,0260	0,0260
H2/C2 (mol/mol alimentación al reactor)	0,0013	0,0013	0,0015	0,0015	0,0019	0,0019
H2/C2 en reactor (mol/mol de la composición gaseosa)	0,00070	0,00062	0,00075	0,00060	0,00070	0,00073
C6/C2 en reactor (mol/mol	0,0172	0,0173	0,0176	0,0190	0,0175	0,0175
Composición gaseosa)						
Temp. (°C)	80	80	82,5	82,5	80,0	82,5
Velocidad de producción (kg/h)	2,58	2,46	180	172	202	202

ES 2 644 733 T3

Tiempo de residencia (h)	1,8	1,8	2,6	2,0	2,4	2,5
Densidad aparente (lb por pie cúbico)	22,5	19,5	20,6	24,5	28,2	26,1
Isopentano y Pentano en reactor, (% molar)	0	11	17	11	12	11
TEAL como secuestrante	sí	no	no	no	no	No

TABLA 2

Propiedades del copolímero						
N.º de copolímero	1A	1B	1C	1D	1E	1F
densidad (g/cc)	0,9208	0,922	0,922	0,9214	0,9224	0,9228
MI, I ₂ (g/10 min)	0,58	0,53	0,52	0,57	0,56	1,22
MFR, I ₂₁ /I ₂	44,5	42,7	33,5	37,8	43	35,3
I ₁₀ /I ₂	10,9	10,6	9,11	9,67	10,3	9,1
Comonomero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Perfil de TREF	trimodal, T(baja) = 71,5 °C; T(med) = 81,3 °C; T(alta) = 92,3 °C	multimodal, T(alta) = 93,6 °C; T(baja) = 73,6 °C	multimodal T(baja) = 77,7 °C T(alta) = 93,4 °C	multimodal, T(alta) = 93,1 °C; T(baja) = 73,4 °C	multimodal, T(alta) = 93,2 °C; T(baja) = 74,4 °C	multimodal, T(alta) = 93,1 °C; T(baja) = 74,9 °C
T(med)-T(baja), °C	9,8	-	NA	-	-	-
T(alta)-T(med), °C	11,0	-	NA	-	-	-
T(alta)-T(baja), °C	20,8	20,0	15,7	19,7	18,8	18,2
% en peso a 90-105 °C	12,9	15,4	15,4	15,1	14,6	13,9
T(75)-T(25) (°C)	14,4	13,75	9,7	13,7	13,3	13
CDBI ₅₀ (% en peso)	65,6	64,1	70,8	64,2	65,1	64,9
perfil de comonomero	inverso,	inverso,	inverso,	inverso,	inverso,	Inverso:
Temp. de fusión en DSC (°C)	104,2, 120,3	106,4, 121,1	109,1, 120,4	107,2, 120,9	106,6, 120,7	108,5, 120,5
% de cristalinidad	46,1	46,8	49,3	46,6	48,3	48,7
parámetro a CY	0,0947	0,1228	0,1962	0,2622	0,2320	0,2221
M _n	20,3 x 10 ³	24228	26594	25646	20438	20022
PM	97,3 x 10 ³	120830	119814	126052	121308	103207
M _z	226,4 x 10 ³	355544	319542	374146	359545	313009
M _w /M _n	4,78	4,99	4,51	4,92	5,94	5,15
M _z /M _w	2,33	2,94	2,67	2,97	2,96	3,03
Contenido de C ₆ (% en peso)	7,3	6,8	6,0	6,8	6,8	6,5
SCB/1000 C	12,7	11,8	10,5	11,8	11,9	11,3
extraíbles en hexano (%)	0,94	0,89	0,60	0,80	0,90	0,90
resistencia a la fusión (cN)	5,74	6,39	6,41	6,27	6,00	3,81
ángulo de fase de cruce VGP (δ ^{XO})	59,6	62,81	66,49	64,74	62,01	67,43
SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000C a un PM de 50.000	6,1	6,6	3,7	5,9	5,9	5,3
índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI)	0,015	0,123	0,303	0,459	0,343	0,429

83,0-1,25 (CDBI ₅₀)/(M _w /M _n)	65,85	66,94	63,37	66,69	69,30	67,25
80,7 - (CDBI ₅₀)/ (M _w /M _n)	66,98	67,85	65,0	67,65	69,74	68,10
72 [(I ₂₁ /I ₂) ⁻¹ + 10 ⁻⁶ (M _n)]	3,08	3,43	4,06	3,75	3,15	3,48

Resina 2A: El segundo copolímero de polietileno. Esta resina se preparó usando un catalizador soportado que tiene la fórmula ((1,2-(n-propil)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂) como se describe adicionalmente a continuación.

- 5 **Preparación del catalizador soportado.** A una suspensión de sílice deshidratada (122,42 g) en tolueno (490 ml) se añadió un 10 % en peso de la solución de MAO (233,84 g de 4,5 % en peso de Al en tolueno) durante 10 minutos. El recipiente que contenía el MAO se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. La suspensión resultante se agitó con un montaje de agitador superior (200 rpm) durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión se añadió una solución en tolueno (46 ml) de (1,2-(n-propil)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂ (2,28 g) durante 10 minutos. Puede ser necesario calentar esta solución suavemente a 45 °C durante un breve período (5 minutos) para disolver completamente la molécula. El recipiente que contenía la molécula se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Después de agitar durante 2 horas (200 rpm) a temperatura ambiente se añadió a la suspensión una solución en tolueno (22 ml) de Armostat-1800 (que se secó previamente de acuerdo con el método anterior para "Secar un modificador de catalizador") a 8,55 % en peso, que se agitó adicionalmente durante 15 30 minutos. La suspensión se filtró y se aclaró con tolueno (2 x 100 ml) y, después, con pentano (2 x 100 ml). El catalizador se secó al vacío a menos del 1,5 % en peso de volátiles residuales. El catalizador sólido se aisló y se almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior. El catalizador tenía 2,7 % en peso de Armostat presente.

Polimerización

- 20 Se llevaron a cabo experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor de escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento en fase gaseosa continua. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 75 °C-90 °C con una presión de funcionamiento total de 300 libras por pulgada cuadrada (psig). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 65,0 y 0,5-2,0 % en moles, respectivamente. El hidrógeno se midió en el reactor en una proporción molar de alimentación de 0,0008-0,0015 con relación a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 38 % en moles). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora.

- 30 **Granulación de resinas granulares.** 500 ppm de Irganox 1076 y 1000 ppm de Irgafos 168 se mezclaron en seco con la resina granular antes de la granulación. La mezcla en polvo resultante se extruyó sobre una extrusora de doble husillo Leistritz con un diámetro de tornillo de 38 mm y una relación L/D de 33/1 en atmósfera de nitrógeno para minimizar la degradación del polímero. Las condiciones de granulación de la extrusora se fijaron a una temperatura de fusión de 210 °C con una velocidad de salida de 20 a 25 lb/h, una velocidad de tornillo de 120 rpm y una velocidad del granulador de 30 a 40 rpm. La resina granulada se enfrió y después se recogió para la caracterización de la resina y la evaluación de la película.

- 40 Las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 3 (C2 = etileno, C6 = 1-hexeno; C6/C2 es la relación molar de alimentación de cada componente al reactor) para el ejemplo 2A. Los datos de polímero para la resina 2A resultante se proporcionan en la Tabla 4.

TABLA 3

Catalizador	Comp. 2A
Productividad (g PE/g Cat)	7700
Hidrógeno (% molar)	0,0298
1-Hexeno (% molar)	1,2110
C6/C2 (mol/mol alimentación)	0,0215
Temp. (°C)	85
Velocidad de producción (kg/h)	2,53
Tiempo de residencia (h)	1,62
Densidad aparente (lb por pie cúbico)	17,9
Isopentano (% en peso)	0

- 45 También se incluyen en la Tabla 4 las resinas, 2B, 2B*, 2C y 2D, cada una de las cuales puede usarse como el segundo copolímero de polietileno en las mezclas de la presente invención. La resina 2B es un copolímero de etileno Exceed 1018DA™ de 1-hexeno, que está disponible comercialmente en ExxonMobil. La resina 2B * es un

ES 2 644 733 T3

copolímero de etileno Exceed 1018JA™ de 1-hexeno, que está disponible comercialmente en ExxonMobil. La resina 2C es un polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión I_2 de 0,93 g/10 min y una densidad de 0,917 g/cm³ que está disponible en NOVA Chemicals como FPs-117-C™. La resina 2D es un polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión I_2 de 1 g/10 min y una densidad de 0,92 g/cm³, que está disponible en NOVA Chemicals como FP-120-C™.

5

TABLA 4
Propiedades del copolímero

Propiedades del copolímero					
N.º de resina	2A	2B	2B*	2C	2D
Densidad (g/cm ³)	0,9173	0,9212	0,9216	0,9168	0,9198
MI, I_2 (g/10 min)	0,95	0,97	0,96	0,93	1,04
MFR, I_{21}/I_2	15,5	16,0	15,9	30,1	29,0
I_{10}/I_2	5,61	5,65	5,70	7,52	8,0
Comonómero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-octeno	1-octeno
Perfil de TREF	bimodal T(baja) = 81,0 °C T(alta) = 91,8 °C	bimodal T(baja) = 83,3 °C T(alta) = 93,0 °C	bimodal, T(alta) = 93,7 °C T(baja) = 83,5 °C	bimodal T(baja) = 78,5 °C T(alta) = 94,7 °C	bimodal T(baja) = 81,1 °C T(alta) = 95,4 °C
T(med)-T(baja), °C	NA	NA	NA	NA	NA
T(alta)-T(med), °C	NA	NA	NA	NA	NA
T(alta)-T(baja), °C	10,8	9,7	10,2	16,2	14,3
% en peso a 90-105 °C	9,7	7,9%	10,3	5,6	15,9
T(75)-T(25) (°C)	9,7	10,6	10,1	8,25	14,4
CDBI ₅₀ (% en peso)	74,5	70,5	71,1	74,5	58,1
perfil de comonómero	plana,	ligeramente inverso	ligeramente inverso	negativo	negativo
Temp. de fusión en DSC (°C)	109,5, 119,6	110,8, 118,9	109,7, 118,7	108,2, 112,3	109,4, 119,6
% de cristalinidad	44,3	43,0	45,7	42,5	44,5
parámetro a CY	0,642	0,733	0,7299	0,593	0,402
M_w (x 10 ⁻³)	98,3	103,3	110,4	96,6	103,4
M_n (x 10 ⁻³)	56,6	46,0	52,1	29,3	28,9
M_z (x10 ⁻³)	154,6	174,1	195,8	229,4	298,9
M_w/M_n	1,74	2,25	2,12	3,30	3,58
M_z/M_w	1,57	1,69	1,77	2,38	2,89
Contenido de comonómero (% en peso)	6,0	6,0	6,2	10,4	9,2
SCB/1000 C	10,5	10,4	10,7	14,1	12,3
extraíbles en hexano (%)	0,15	0,34	0,27	0,42	0,54
resistencia a la fusión (cN)	3,07	2,60	2,5	2,48	3,24
ángulo de fase de cruce VGP (δ^{XO})	84,5	84,8	84,8	78,5	74,6
SCB/1000 a un PM de 200.000 - SCB/1000 a un PM de 50.000	0,6	1,2	1,6	- 2,0	- 0,6
índice de adelgazamiento por cizalladura (SHI)	0,98	0,99	0,985	0,94	0,81
83,0 - 1,25 (CDBI ₅₀)/(M _w /M _n)	29,48	43,8	41,08	54,78	62,71
80,7 - (CDBI ₅₀)/(M _w /M _n)	37,98	49,37	47,16	58,12	64,47

$72[(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$	8,72	7,812	8,28	4,50	4,56
---	------	-------	------	------	------

5 Tal como se muestra en las Tablas 2 y 4. los primeros copolímeros de polietileno, las resinas 1A-1F tienen un índice de fluidez que es distinto del de las resinas 2A-2D. Las resinas 1A-1F tienen un MFR (I_{21}/I_2) de más de 32, mientras que las resinas 2A, 2B y 2B* tienen cada un índice de fluidez de menos de 16,5 y las resinas 2C y 2D tienen un MFR (I_{21}/I_2) cercano a 30.

10 Como puede verse en la Tabla 2, todas las resinas 1A-1E tienen una distribución de comonomero inversa, un perfil de TREF multimodal, un $CDBI_{50}$ dentro de un intervalo de 45 % en peso a 75 % en peso, un MFR (I_{21}/I_2) dentro de un intervalo de 32 a 50, un M_w/M_n dentro de un intervalo de 3,5 a 6,0 y un índice de fusión fraccional (I_2 de menos de 1,0g/10min). En la Tabla 2 también se muestra la resina 1F que tiene una distribución inversa del comonomero, un perfil de TREF multimodal, un $CDBI_{50}$ dentro de un intervalo de 45 % en peso a 75 % en peso, un MFR (I_{21}/I_2) dentro de un intervalo de 32 a 50, un M_w/M_n dentro de un intervalo de 3,5 a 6,0 y un índice de fusión I_2 de aproximadamente 1,2 g/10min. Cada una de las resinas 1A-1F mostradas en la Tabla 2 tiene una distribución del peso molecular unimodal amplia.

15 En la figura 1A se muestra una curva de TREF representativa para la resina 1A. En la figura 1B se muestra una curva de TREF representativa para la resina 1B. En la figura 2 se muestra una curva GPC representativa para la resina 1A. En la figura 3 se muestra una curva GPC-FTIR representativa para la resina 1A.

20 Un análisis de Van Gurp-Palmen es un medio por el cual se estudia una arquitectura polimérica (por ejemplo, la distribución del peso molecular, la linealidad, etc.) tal como refleja la morfología del polímero en fusión. Una curva VGP es simplemente una gráfica del ángulo de fase (δ) frente al módulo complejo (G^*), en la que los dos parámetros de reología se obtienen utilizando la prueba de barrido de frecuencia en el análisis mecánico dinámico (DMA). Un desplazamiento de una curva de VGP respecto a una curva basal o una disminución en los ángulos de fase en el intervalo medio del módulo complejo puede indicar cambios en la morfología del polímero en fusión.

25 Una gráfica VGP permite una determinación del parámetro de reología de cruce que se define como el punto de intersección obtenido entre el gráfico del ángulo de fase (δ) frente al módulo complejo (G^*) y un gráfico del ángulo de fase (δ) frente a la viscosidad compleja (η^*). Basándose en una teoría de viscoelasticidad lineal, el parámetro de reología de VGP de cruce o ángulo de fase de cruce" (δ^{XO}) se produce a una frecuencia (w) que es igual a la unidad. Es el ángulo de fase en el que los valores numéricos de G^* y de η^* son equivalentes. Por lo tanto, el parámetro de reología VGP de cruce se puede determinar en una sola prueba DMA.

30 Las gráficas de VGP de cruce para la resina 2A y para una resina comercializada con el nombre comercial Exceed 1018DA™ (resina 2B) se incluyen en la Figura 4A. Las gráficas de VGP de cruce para la resina 1A se muestran en la Figura 4B. Los puntos de VGP de cruce dependen de la arquitectura del copolímero. En general, para las resinas que son más fáciles de procesar, como la resina 1A, el ángulo de fase VGP en el que se produce el cruce definido como δ^{XO} es menor que para las resinas que son más difíciles de procesar, tales como las resinas 2A y 2B (compárense las Figuras 4A y 4B). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto puede deberse al hecho de que la resina 1A tiene un índice de fluidez (I_{21}/I_2) mayor o una distribución más amplia del peso molecular (M_w/M_n) que la resina 2A o 2B. Para las resinas que son más fáciles de procesar, la forma de las curvas de ángulo de fase-viscosidad compleja y la forma de las curvas del módulo complejo de ángulo de fase se desvían algo y se asemejan más estrechamente a imágenes especulares una de otra respecto a las curvas obtenidas para resinas que son más difíciles de procesar (compárense las curvas de la Figura 4A con las curvas de la Figura 4B).

35 Como se muestra en Tablas 2, los primeros copolímeros de polietileno, las resinas 1A-1F tienen un valor de δ^{XO} que es inferior a aproximadamente 70°. De hecho, las resinas 1A-1F tienen un valor de δ^{XO} que está entre aproximadamente 55° y aproximadamente 70°.

40 También se muestra en la Tabla 2, el hecho de que todos los copolímeros de etileno 1A-1F satisfacen las siguientes relaciones: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ en la que M_w , M_n , I_{21} , I_2 y $CDBI_{50}$ son como se han definido anteriormente. Las resinas 1A, 1B y 1D-1F también satisfacen la siguiente relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce, M_w , M_n , I_{21} , I_2 y $CDBI_{50}$ son todos ellos como se han definido anteriormente. Las resinas 1A, 1B, 1D y 1E también satisfacen la siguiente relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$, donde δ^{XO} es el ángulo de fase de cruce, M_w , M_n , I_{21} , I_2 y $CDBI_{50}$ son como se han definido anteriormente. Por el contrario, los datos proporcionados en la Tabla 4, muestran que ninguna de las resinas 2A-2D satisface cualquiera de las condiciones: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; $(\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n))$; o $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°.

60 Para fines comparativos adicionales, los copolímeros de etileno 1A-1F se han representado frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 5. La figura 5 muestra un gráfico de la ecuación: $(M_w/M_n) = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$, así como una gráfica del M_w/M_n frente a los valores de $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ para las resinas 1A-1F, así como varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 5 con fines de comparación son todas ellas resinas que tienen un índice de fusión I_2 de 1,5 g/10 min o menos y una densidad de

0,916 y 0,930 g/cm³ y que se comercializan con los nombres comerciales Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ y Enable™. Como puede observarse a partir de la figura 5, ninguno de estos grados comerciales satisface la condición: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$. Por el contrario, todas las resinas 1A-1F satisfacen la condición: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$. Este trabajo demuestra la distinta arquitectura de las resinas utilizadas como primer copolímero de polietileno en las mezclas de la presente invención.

Para fines comparativos adicionales, los copolímeros de etileno 1A-1F se han representado frente a varias resinas comerciales conocidas en la figura 6. La figura 6 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$, así como una gráfica del δ^{XO} frente a los valores de $83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ para las resinas 1A-1F, y varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 6 con fines de comparación son todas ellas resinas que tienen un índice de fusión I₂ de 1,5 g/10 min o menos y una densidad de 0,916 y 0,930 g/cm³ y que se comercializan con los nombres comerciales Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ y Enable™. Como puede verse a partir de la figura, ninguno de estos grados comerciales satisface la condición: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$. Por el contrario, las resinas 1A, 1B, 1D y 1E satisfacen la condición: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$. Este trabajo demuestra además la distinta arquitectura de las resinas utilizadas como primer copolímero de polietileno en las mezclas de la presente invención.

Para fines comparativos adicionales, los copolímeros de etileno 1A-1F se han representado frente a varias resinas comerciales conocidas en la figura 7. La figura 7 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$, así como una gráfica del δ^{XO} frente a los valores de $80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ para las resinas 1A-1F, y varias resinas comerciales conocidas. La Figura 7 también muestra cuál de las resinas 1A-1F y cuál de las resinas comerciales tienen un δ^{XO} de 55 ° a 70 °. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 7 con fines de comparación son todas ellas resinas que tienen un índice de fusión I₂ de 1,5 g/10 min o menos y una densidad de 0,916 y 0,930 g/cm³ y que se comercializan con los nombres comerciales Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ y Enable™. Como puede observarse a partir de la figura 7, ninguno de estos grados comerciales satisface la condición en la que $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°. En contraste, las resinas 1A, 1B y 1D-1F satisfacen la condición en la que $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°. Este trabajo demuestra además la distinta arquitectura de las resinas utilizadas como primer copolímero de polietileno en las mezclas de la presente invención.

Mezclas poliméricas

Las mezclas poliméricas de la invención se prepararon mezclando un primer copolímero de polietileno (por ejemplo, las resinas 1A o 1C) con un segundo copolímero de polietileno (por ejemplo, resinas 2A - 2D). Las mezclas se hicieron mezclando en seco los componentes en cantidades apropiadas usando un dispositivo dosificador aguas arriba de una extrusora usada para alimentar una línea de película soplada. Las tablas 5-8 muestran las propiedades de película de películas de 1 mil (espesor) que comprenden 100 % en peso del primero o segundo copolímeros de polietileno, así como las propiedades de la película para el 15 % en peso:85 % en peso de mezclas poliméricas.

Se prepararon mezclas poliméricas comparativas mezclando LF-Y819-ATM (un material de polietileno de baja densidad de alta presión (HPLDPE) que tenía un índice de fusión I₂ de 0,75 g/10 min y una densidad de 0,919 g/cm³, disponible en NOVA Chemicals) con el segundo copolímero de polietileno (por ejemplo, resinas 2B, 2C y 2D). Las propiedades de la película de estas mezclas comparativas al 15 % en peso: 85 % en peso se proporcionan en las Tablas 6-8.

TABLA 5

Propiedades de película (Resina 1A, 2A y mezcla de la invención 1A/2A)			
	Primer copolímero de polietileno	Segundo copolímero de polietileno	Mezcla de la invención
	1A 100 %	2A 100 %	15 % en peso de 1A/85 % en peso de 2A
Impacto por dardo (g/mil)	638	508	686
Desgarro en MD (g/mil)	121	244	200
Desgarro en TD (g/mil)	455	330	415
Perforación (J/mm)	53	68	63
Módulo secante en MD del 1 % (MPa)	198	153	160
Módulo secante en TD del 1 % (MPa)	220	173	174
Módulo secante en MD del 2% (MPa)	180	139	141

ES 2 644 733 T3

Módulo secante en TD del 2% (MPa)	194	148	147
resistencia a la tracción en MD (MPa)	51,0	58,9	59,9
resistencia a la tracción en TD (MPa)	48,8	50,4	56,5
Alargamiento a la rotura en MD (%)	477	568	570
Alargamiento a la rotura en TD (%)	696	675	744
Límite elástico en MD (MPa)	10,9	9,5	9,3
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	9,9	9,7
Alargamiento a la fluencia en MD (%)	14	14	14
Alargamiento a la fluencia en TD (%)	15	19	15
Turbidez (%)	11,2	7,4	4,7
Brillo (%)	50	63	75
Resistencia al sellado en frío:			
SIT (°C)	112	103	108
Fuerza máxima (N)	14,3	10,9	12,3
Temperatura a la fuerza máxima (°C)	130	150	140
Presión en la extrusora (psi)	3450-3495	5275-5315	4805-4840
Velocidad de salida específica (lb/h/rpm)	2,50	1,89	2,38
Potencia específica (lb/h/Amp)	2,78	2,13	2,22
Energía específica (W/lb/h)	68,4	117,5	92,7

Tabla 6

Propiedades de película (Resina 1A, 1C, 2B, 2B*, Mezcla de la invención 1A/2B, 1C/2B* y mezcla comparativa HPLDPE/2B)									
	Primer copolímero de polietileno		Segundo copolímero de polietileno		Mezcla de la invención		Mezcla comparativa		
	1A 100 %	1C 100 %	2B 100 %	2B* 100 %	15 % en peso de 1A / 85 % en peso de 2B	15 % en peso de 1C / 85 % en peso de 2B*	15 % en peso de LF-Y819-A / 85 % en peso de 2B		
Impacto por dardo (g/mil)	638	707	707	709	743	485	224		
Desgarro en MD (g/mil)	121	90	235	224	222	217	106		
Desgarro en TD (g/mil)	455	438	370	364	439	400	652		
Perforación (J/mm)	53	47	37	32	43	37	27		
Módulo secante en MD del 1 % (MPa)	198	233	144	155	163	172	170		
Módulo secante en TD del 1 % (MPa)	220	258	176	171	168	177	216		
Módulo secante en MD del 2 % (MPa)	180	209	131	138	146	156	156		
Módulo secante en TD del 2 % (MPa)	194	220	149	146	145	160	189		
Resistencia a la tracción en MD (MPa)	51,0	59,7	57,3	52,5	48	57,2	41,8		
resistencia a la tracción en TD (MPa)	48,8	52,9	40,7	43,4	44,9	51,6	36,5		
Alargamiento a la rotura en MD (%)	477	518	574	561	552	537	536		
Alargamiento a la rotura en TD (%)	696	696	658	669	661	675	665		
Límite elástico en MD (MPa)	10,9	12,1	8,9	9,6	9,8	10,7	10,8		
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	12,3	9,4	9,5	10,5	10,6	10,3		
MD	14	13	13	14	14	14	19		
Alargamiento a la fluencia (%)									
Alargamiento a la fluencia en TD (%)	15	14	16	15	17	14	12		
Turbidez (%)	11,2	13,3	13,6	19,7	8,9	8,7	4,7		
Brillo (%)	50	43,1	46	24	63	65,5	78		
Resistencia al sellado en frío:									

SIT(°C)	112	116	108	105	108	112,2	107
Fuerza máxima (N)	14,3	15,8	10,9	10,7	12,3	10	15,5
Temperatura a la fuerza máxima (°C)	130	150	150	140	160	130	150
Presión en la extrusora (psi)	3450-3495	3890-3940	4815-4850	4815-4875	5355-5390	4800-4845	4720-4765
Velocidad de salida específica (lb/h/rpm)	2,50	2,56	2,78	2,70	2,70	2,70	2,56
Potencia específica (lb/h/Amp)	2,28	2,63	2,04	2,04	2,00	2,08	2,27
Energía específica (W/lb/h)	68,4	70,3	86,2	88,2	91,5	86,9	83,2

Tabla 7

Propiedades de película (Resina 1A, 1C, 2C, Mezcla de la invención 1A/2C, 1C/2C y mezcla comparativa HPLDPE/2C)						
	Primer copolímero de polietileno		Segundo copolímero de polietileno	Mezclas de la invención		Mezcla comparativa
	1A 100 %	1C 100 %	2C 100%	15 % en peso 1A/85 % en peso 2C	15 % en peso 1C/85 % en peso 2C	15 % en peso LF- Y819-A/85 % en peso 2C
Impacto por dardo (g/mil)	638	707	435	392	304	296
Desgarro en MD (g/mil)	121	90	326	269	263	129
Desgarro en TD (g/mil)	455	438	475	525	403	645
Perforación (J/mm)	53	47	84	87	67	59
Módulo secante en MD del 1 % (MPa)	198	233	136	141	159	158
Módulo secante en TD del 1 % (MPa)	220	258	144	159	169	201
Módulo secante en MD del 2% (MPa)	180	209	122	126	143	143
Módulo secante en TD del 2% (MPa)	194	220	126	138	148	173
resistencia a la tracción en MD (MPa)	51,0	59,7	57,6	55,1	51,4	45,2
resistencia a la tracción en TD (MPa)	48,8	52,9	52,1	47,8	46,5	42,6
Alargamiento a la rotura en MD (%)	477	518	580	563	491	530
Alargamiento a la rotura en TD (%)	696	696	811	780	729	839
Límite elástico en MD (MPa)	10,9	12,1	8,6	9,1	10,2	9,8
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	12,3	8,9	9,2	10,1	9,1
Alargamiento a la fluencia en MD (%)	14	13	13	14	14	15
Alargamiento a la fluencia en TD (%)	15	14	20	16	15	12
Turbidez (%)	11,2	13,3	10,3	5,9	7,1	3,9
Brillo (%)	50	43,1	48	70	66	78
Resistencia al sellado en frío:						
SIT (°C)	112	116	100	102	109	101
Fuerza máxima (N)	14,3	15,8	11,5	12,4	11,5	14,6

ES 2 644 733 T3

Temperatura a la fuerza máxima (°C)	130	150	130	160	150	150
Presión en la extrusora (psi)	3450-3495	3890-3940	4005-4045	4030-4065	3875-3910	3540-3590
Velocidad de salida específica (lb/h/rpm)	2,50	2,56	2,38	2,38	2,44	2,27
Potencia específica (lb/h/Amp)	2,28	2,63	2,50	2,56	2,56	2,86
Energía específica (W/lb/h)	68,4	70,3	78,8	76,8	76,8	72,5

Tabla 8

Propiedades de película (Resina 1A, 1C, 2D, Mezcla de la invención 1A/2D, 1C/2D y mezcla comparativa HPLDPE/2C)						
	Primer copolímero de polietileno		Segundo copolímero de polietileno	Mezclas de la invención		Mezcla comparativa
	1A 100 %	1C 100 %	2D 100%	15 % en peso 1A/85 % en peso 2D	15 % en peso 1C/85 % en peso 2D	15 % en peso LF- Y819-A/85 % en peso 2D
Impacto por dardo (g/mil)	638	707	223	258	263	170
Desgarro en MD (g/mil)	121	90	350	266	268	120
Desgarro en TD (g/mil)	455	438	584	599	617	682
Perforación (J/mm)	53	47	73	75	71	51
Módulo secante en MD del 1 % (MPa)	198	233	158	169	171	208
Módulo secante en TD del 1 % (MPa)	220	258	202	193	205	238
Módulo secante en MD del 2% (MPa)	180	209	146	151	159	184
2 % de secante en TD	194	220	169	162	181	204
Módulo (MPa)						
resistencia a la tracción en MD (MPa)	51,0	59,7	55,5	49,0	59,1	52,3
resistencia a la tracción en TD (MPa)	48,8	52,9	41,5	44,3	47,8	44,0
Alargamiento a la rotura en MD (%)	477	518	524	553	555	564
Alargamiento a la rotura en TD (%)	696	696	748	760	751	852
Límite elástico en MD (MPa)	10,9	12,1	10,3	9,9	11	10,5
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	12,3	10,6	10,5	11,6	10,6
Alargamiento a la fluencia en MD (%)	14	13	13	14	14	13

Alargamiento a la fluencia en TD (%)	15	14	14	16	17	12
Turbidez (%)	11,2	13,3	8,3	8,1	8,1	4,3
Brillo (%)	50	43,1	62	63	62	77
Sello frío						
Resistencia:						
SIT (°C)	112	116	108	108	112	107
Fuerza máxima (N)	14,3	15,8	9,4	13,6	12,8	15,3
Temperatura a la fuerza máxima (°C)	130	150	125	150	150	150
Presión en la extrusora (psi)	3450-3495	3890-3940	3820-3870	4050-4095	3655-3700	3570-3605
Velocidad de salida específica (lb/h/rpm)	2,50	2,56	2,50	2,44	2,50	2,33
Potencia específica (lb/h/Amp)	2,28	2,63	2,50	2,50	2,63	2,86
Energía específica (W/lb/h)	68,4	70,3	76,0	78,0	72,2	70,7

- 5 Tal como se muestra en la Tabla 5, una mezcla de la resina 1A y la resina 2A (un polietileno lineal de baja densidad con un MFR (I_{21}/I_2) relativamente bajo) y que tiene un MWD (Mw/Mn) estrecho y un índice de fusión I_2 de 0,95 g/10 min) en una relación de 15/85 por ciento en peso ha mejorado el impacto por dardo con relación a cualquiera de los componentes de la mezcla. La mezcla también tiene un valor de desgarro en TD que es más del 10 % mayor que el promedio ponderado de los componentes de la mezcla. Es decir, la llamada "Regla de Mezcla" indica un efecto sinérgico positivo sobre la propiedad de desgarro en TD en la mezcla (nota: sin desear quedar ligado a teoría alguna, la regla de mezcla indica una sinergia positiva cuando una propiedad de mezcla es mejor de lo esperado basado en el promedio ponderado de los componentes de la mezcla, sinergia negativa cuando una propiedad de la mezcla es peor de lo esperado basado en el promedio ponderado de los componentes de la mezcla; se sigue la regla de mezcla cuando una propiedad de mezcla es aproximadamente lo que un experto en la técnica esperaría basándose en el promedio ponderado de los componentes de la mezcla). Además, la mezcla tiene una turbidez de menos del 4,7% y un brillo a 45° de más de 75, cada uno de los cuales se mejora significativamente sobre cualquiera de los componentes de la mezcla. Finalmente, el desgarro en MD, y el módulo secante en MD y TD de 1
- 10 %, que o bien siguen aproximadamente la Regla de Mezcla o son al menos comparables a los de la resina 2A, no se ven afectados de forma negativa. La mezcla de 1A con 2A puede extruirse con una salida específica de 2,38 lb/hora/rpm a una presión de descarga de la extrusora de aproximadamente 4800 a 4840 psi, lo que sugiere una mejora del procesamiento de la película sobre la resina 2A.
- 15
- 20 Con referencia a la Tabla 6, una mezcla de la resina 1A y la resina 2B (un polietileno lineal de baja densidad que tiene un MFR (I_{21}/I_2) relativamente bajo y que tiene un MWD estrecho (Mw/Mn) y un índice de fusión I_2 de aproximadamente 1,0 g/10 min) en una mezcla de 15/85 por ciento en peso demuestra las sinergias en las propiedades de la película de la mezcla. La mezcla tiene valores de resistencia al impacto por dardo y de resistencia a la perforación que son mayores que el promedio ponderado de los componentes de la mezcla, un desgarro en TD que aumenta más del 10 % sobre el promedio ponderado de los componentes de mezcla y valores de turbidez y brillo que mejoran a niveles más allá de lo esperado para el promedio ponderado de los componentes de la mezcla. Además, cuando se compara con una mezcla que contiene HPLDPE (por ejemplo LF-Y819-A) en la misma cantidad que el primer copolímero de polietileno 1A, la película hecha de la mezcla de la invención que comprende 15 % en peso de 1A y 85 % de 2B tiene mejores propiedades de desgarro en MD, impacto por dardo y resistencia a la perforación. Aunque una mezcla de la resina 1C y la resina 2B* (un polietileno lineal de baja densidad que tiene un MFR (I_{21}/I_2) relativamente bajo y que tiene un MWD estrecho (Mw/Mn) y un índice de fusión I_2 de aproximadamente 1,0 g/10 min) en una mezcla de 15/85 por ciento en peso tiene un impacto por dardo despreciado, los desgarros en MD y TD son mayores que el promedio ponderado de los componentes de la mezcla. La mezcla también demuestra mejoras sinérgicas en la turbidez y el brillo (es decir, los valores de turbidez y brillo mejoran mucho más allá del promedio ponderado esperado). Además, cuando se compara con una mezcla que contiene HPLDPE (por ejemplo LF-Y819-A) en la misma cantidad que el primer copolímero de polietileno 1C, la película hecha de la mezcla de la invención que comprende 15 % en peso de 1C y 85 % de 2B* tiene mejores propiedades de desgarro en MD, impacto por dardo y resistencia a la perforación. Las mezclas de 1A con 2B o 1C con 2B* puede extruirse con una salida específica de 2,7 lb/hora/rpm a una presión de descarga de la extrusora de aproximadamente DE 5355-5390
- 30 psi o 4800-4845 psi, respectivamente, que es al menos comparable a la mezcla que comprende cantidades equivalentes de HPLDPE.
- 35
- 40

Con referencia a la Tabla 7, una mezcla de la resina 1A con 2C (un polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión I_2 de 0,93 g/10 min y una densidad de 0,917 g/cm³) en un porcentaje en peso de 15/85 tiene valores de desgarro en TD, resistencia a la perforación, turbidez y brillo que están todos mejorados más allá de lo previsto para un promedio ponderado de los componentes mezclados, lo que demuestra algunas sinergias positivas en la película de la mezcla. Además, la adición de la resina 1A mejora las propiedades ópticas sin reducir el impacto por dardo y el desgarro en MD tanto como el uso de HPLDPE (por ejemplo, LF - Y819 - A) como un componente de mezcla en cantidades equivalentes. Por lo tanto, cuando se compara con una mezcla que contiene HPLDPE en la misma cantidad que el primer copolímero de polietileno 1A, la película hecha de la mezcla de la invención que comprende 15 % en peso de 1A y 85 % de 2C tiene mejores propiedades de desgarro en MD, impacto por dardo y resistencia a la perforación. Una mezcla de la resina 1C con 2C en una relación de 15/85 por ciento en peso muestra una sinergia positiva con respecto a los valores de turbidez y brillo, cada uno de los cuales mejoran más allá de lo previsto para un promedio ponderado de los componentes mezclados. El desgarro en MD y TD, así como el módulo en MD y TD de la mezcla hecha con la resina 1C y la resina 2C en una relación de 15/85 por ciento en peso, son comparables a los valores previstos de acuerdo con la regla de la mezcla y no se ven afectados de un modo considerablemente negativo. Además, la adición de la resina 1C mejora las propiedades ópticas sin reducir el impacto por dardo y el desgarro en MD tanto como el uso de HPLDPE (por ejemplo, LF - Y819 - A) como un componente de mezcla en cantidades equivalentes. Las mezclas de 1A con 2C o 1C con 2C puede extruirse con una salida específica de 2,38 o 2,44 lb/hora/rpm a una presión de descarga de la extrusora de aproximadamente de 4030-4065 psi o 3875-3910 psi, respectivamente, que es al menos comparable a la mezcla que comprende cantidades equivalentes de HPLDPE.

La Tabla 8 muestra que una mezcla de resina 1A con resina 2D (un polietileno lineal de baja densidad que tiene un índice de fusión I_2 de 1 g/10 min y una densidad de 0,92 g/cm³) en una proporción de 15/85 por ciento en peso tiene valores de desgarro en TD y de resistencia a la perforación que son superiores al promedio ponderado esperado para los componentes mezclados. Las mezclas de la resina 1A con la resina 2D o la resina 1C con la resina 2D en una proporción de 15/85 por ciento en peso también demuestran sinergia positiva en el alargamiento a la rotura en MD y TD, ya que los valores para cada mezcla son mayores que el promedio ponderado esperado. El impacto por dardo y el módulo secante al 1 % de las mezclas que consisten en la resina 1A con la resina 2D o la resina 1C con la resina 2D en una relación de 15/85 por ciento en peso son comparables a los valores esperados de la Regla de Mezcla. También es evidente que la adición de la resina 1A mejora las propiedades ópticas sin reducir el impacto por dardo y el desgarro en MD tanto como el uso de HPLDPE (por ejemplo, LF - Y819 - A) en cantidades equivalentes. Se observan tendencias similares para una mezcla de 1C con 2D en una relación de 15/85 por ciento en peso. Por lo tanto, cuando se compara con una mezcla que contiene HPLDPE en la misma cantidad que el primer copolímero de polietileno 1A o 1C, la película fabricada a partir de las mezclas de la invención tiene propiedades mejoradas de desgarro en MD, impacto por dardo y resistencia a la perforación. Las mezclas de 1A con 2D o 1C con 2D pueden extruirse con una salida específica de 2,44 o 2,50 lb/hora/rpm a una presión de descarga de la extrusora de aproximadamente de 4050-4095 psi o 3655-3970 psi, respectivamente, que es al menos comparable a la mezcla que comprende cantidades equivalentes de HPLDPE.

En general, las Tablas 6-8 muestran que las películas hechas a partir de las mezclas poliméricas de la presente invención y que son ricas en el segundo copolímero de polietileno (por ejemplo 15 % en peso de 1A o 1C/85 % en peso de 2A, 2B, 2B*, 2C o 2D) tienen valores de impacto por dardo de al menos 250 g/mil, tienen resistencias al desgarro en MD de más de 190 g/mil, una relación entre el desgarro en MD y el desgarro en TD de la menos 0.4, un módulo secante en MD o TD a una deformación del 1 % de al menos 130 MPa, una turbidez de menos del 10 % y un brillo a 45° de al menos 55. Las mezclas de la invención en las Tablas 6-8 demuestran un buen equilibrio de rigidez, tenacidad y propiedades ópticas para su uso en las aplicaciones de película.

La figura 8 muestra que el uso del primer copolímero de polietileno (por ejemplo, resina 1A) en mezclas con un material de polietileno lineal de baja densidad (por ejemplo, las resinas 2B, 2C o 2D), mejora la relación de adelgazamiento por cizalladura ($\eta^*_{0.1}/\eta^*_{10}$) determinada por análisis mecánico dinámico, que es una medida de la capacidad de procesamiento, a medida que aumenta la cantidad del primer copolímero de polietileno en la mezcla. La sinergia en la relación de adelgazamiento por cizalladura para las mezclas de la invención indica mejoras en la tendencia a la fractura en fusión y, por tanto, en la capacidad de procesamiento.

La figura 9, muestra cómo la resistencia a la fusión (en centiNewtons, cN) de una mezcla con un material lineal de baja densidad (por ejemplo resinas 2B, 2C o 2D) también aumenta a medida que aumenta la cantidad de primer copolímero de polietileno (por ejemplo, la resina 1A) en la mezcla. La mejora puede ser tanto como de 20 a 45 %, dependiendo de la naturaleza del primero y segundo componentes de copolímero de polietileno.

Habida cuenta de los datos anteriores, las mezclas de resina de la presente invención tienen propiedades ópticas mejoradas con respecto a cualquiera de los componentes de la mezcla cuando cada uno es soplado en una película. Véanse la Tabla 5, 6, 7 y 8. Como se muestra en las Tablas 6, 7 y 8, la mezcla de HPLDPE en un polietileno lineal de baja densidad también pueden mejorar las propiedades ópticas, pero esto se produce a expensas de otras propiedades de la película, a saber, el valor del impacto por dardo, la resistencia a la perforación y el desgarro en la dirección MD.

Por lo tanto, la presente invención proporciona mezclas de polímeros que tienen una buena capacidad de procesamiento que, cuando se soplan para formar una película, proporcionan buenas propiedades físicas, tales como resistencia al impacto, resistencia a la perforación, resistencia al desgarro y rigidez, así como buenas propiedades ópticas.

Además, el uso de una cantidad equivalente del primer copolímero de polietileno en lugar de un material lineal de baja densidad de alta presión, conduce a mezclas que tienen mucha mejor resistencia al desgarro en MD, resistencia al impacto por dardo y resistencia a la perforación, sin pérdida significativa en otras propiedades, incluyendo el módulo en MD y el alargamiento a la rotura en MD y TD.

En vista de lo anterior, los primeros copolímero de polietilenos descritos en el presente documento (por ejemplo, las resinas 1A-1F) se pueden usar como un componente de mezcla alternativa muy satisfactorio al material de HPLDPE, con el fin de aliviar las deficiencias de procesamiento de un material de polietileno lineal de baja densidad como, por ejemplo, aquellos que tienen distribuciones de peso molecular estrechas y/o índices de fusión fraccionados) con mejor retención y equilibrio de las propiedades de la película en MD y TD que el material HPLDPE.

La Tabla 9 muestra las propiedades de la película de las mezclas que son ricas en el primer copolímero de polietileno en lugar del segundo copolímero de etileno (por ejemplo 85 % en peso de 1C/15 % en peso de 2B *, 2C o 2D).

Tabla 9

Propiedades de la película (mezclas de la invención ricas en 1C de 1C/2B*, 1C/2C y 1C*/1D)			
	Mezclas de la invención		
	85 % en peso 1C/15% % en peso 2B*	85 % en peso 1C/15% % en peso 2C	85 % en peso 1C/15% % en peso 2D
Impacto por dardo (g/mil)	468	539	464
Desgarro en MD (g/mil)	112	129	114
Desgarro en TD (g/mil)	405	449	444
Perforación (J/mm)	37	53	59
Módulo secante en MD del 1 % (MPa)	221	228	222
Módulo secante en TD del 1 % (MPa)	228	229	218
Módulo secante en MD del 2% (MPa)	198	200	195
Módulo secante en TD del 2% (MPa)	194	200	190
resistencia a la tracción en MD (MPa)	52,4	56,1	50,9
resistencia a la tracción en TD (MPa)	42,4	43,1	46,8
Alargamiento a la rotura en MD (%)	535	547	538
Alargamiento a la rotura en TD (%)	648	689	704
Límite elástico en MD (MPa)	11,7	11,7	11,3
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	11,5	11,4
Alargamiento a la fluencia en MD (%)	14	14	13
Alargamiento a la fluencia en TD (%)	15	15	15
Turbidez (%)	12,8	13,1	13,3
Brillo (%)	44	43	42
Resistencia al sellado en frío:			
SIT (°C)	117	117	116
Fuerza máxima (N)	14,1	14,4	15,2

Temperatura a la fuerza máxima (°C)	150	140	150
Presión en la extrusora (psi)	4025-4060	3820-3865	3785-3820
Velocidad de salida específica (lb/h/rpm)	2,56	2,50	2,56
Potencia específica (lb/h/Amp)	2,44	2,56	2,56
Energía específica (W/lb/h)	76,7	74,5	72,9

5 La Tabla 9 muestra que las mezclas de resina 1C con resina 2B *, resina 1C con resina 2C y resina 1C con resina 2D en una proporción de porcentaje en peso de 85/15 tienen un pacto por dardo similar, un desgarro en MD y TD, resistencia a la perforación, módulo secante en MD y TD, propiedades de tracción, turbidez y brillo. Las tres mezclas de la invención que consisten en 85 % en peso del primer copolímero de polietileno y el 15 % en peso del segundo copolímero de polietileno también muestran parámetros de extrusión similares en la conversión de la película. Tales tendencias indican que las propiedades de la película y la capacidad de procesamiento de las mezclas que son ricas en el primer copolímero de polietileno, tal como 1C no cambian significativamente, independientemente del tipo del segundo copolímero (por ejemplo, un polietileno lineal de baja densidad, LLDPE) usado en las mezclas. El primer copolímero de polietileno descrito en este documento (por ejemplo, resinas 1A-1F) se puede usar con una amplia gama de segundos copolímeros de polietileno en mezclas para conseguir un buen equilibrio de capacidad de procesamiento de resina y propiedades físicas en aplicaciones de película...

Aplicabilidad industrial

15 La película de plástico fabricada a partir de copolímeros de etileno se utiliza comercialmente en numerosas aplicaciones industriales tales como, por ejemplo, envasado de alimentos. La presente invención proporciona una mezcla polimérica que comprende un primer copolímero de polietileno y un segundo copolímero de polietileno, que, cuando se convierte en película tiene buenas propiedades mecánicas y ópticas.

20

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla polimérica, que comprende:
 - 5 a) 5-95 % en peso de un primer copolímero de polietileno que tiene una densidad de 0,916 a 0,936 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,1 a 2,0 g/10 min, un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomero inverso determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de distribución de composición $CDBI_{50}$ del 45 % en peso al 75 % en peso determinado mediante TREF y que satisface adicionalmente la relación: $(M_w/M_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6}$
 10 (M_n)];
 y
 - b) 95-5 % en peso de un segundo copolímero de polietileno que es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) diferente del primer copolímero de polietileno y que tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³, un índice de fusión (I_2) de 0,2 a 5,0 g/10 min y un índice de fluidez (I_{21}/I_2) de menos de 35.
- 15 2. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene un δ^{XO} de 55° a 70°.
3. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno satisface la relación: δ^{XO}
 20 $\leq 80,7 - (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°.
4. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno satisface la relación: δ^{XO}
 $\leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)$.
- 25 5. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende dos máximos de intensidad a temperaturas de elución T (baja) y T (alta); en donde T(baja) es de 65 °C a 85 °C y T(alta) es de 90 °C a 98 °C.
- 30 6. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en donde la mezcla comprende del 5 al 50 % en peso del primer copolímero de polietileno y del 95 al 50 % en peso del segundo copolímero de polietileno.
7. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene un índice de fusión (I_2) de 0,25 a 0,80 g/10 min.
- 35 8. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene una densidad de 0,917 a 0,927 g/cm³.
9. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular promedio Z (M_z/M_w) de 2,0 a 4,0.
- 40 10. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene una cantidad que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C o del 5 al 30 por ciento en peso determinado mediante TREF.
- 45 11. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el primer copolímero de polietileno tiene una densidad de 0,916 a 0,930 g/cm³.
12. La mezcla polimérica de la reivindicación 1, en la que el segundo copolímero de polietileno tiene una distribución del peso molecular (M_w/M_n) de 1,7 a 5,0.
- 50 13. Una estructura de película que comprende una capa que comprende la mezcla polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
14. Una película soplada que comprende la mezcla polimérica de la reivindicación 1, teniendo la película una turbidez de menos del 10 % y un brillo a 45° de más de 55.
- 55 15. Una película fundida que comprende la mezcla polimérica de la reivindicación 1, teniendo la película una turbidez de menos del 10 % y un brillo a 45° de más de 55.

Fig. 1A

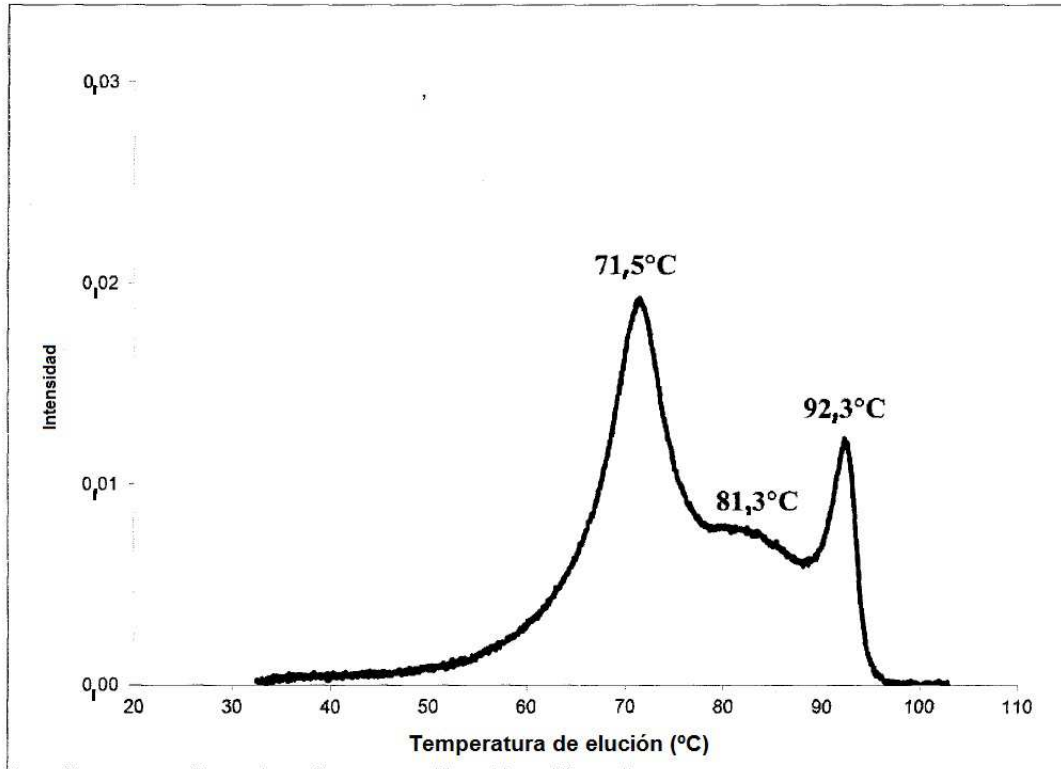


Fig. 1B

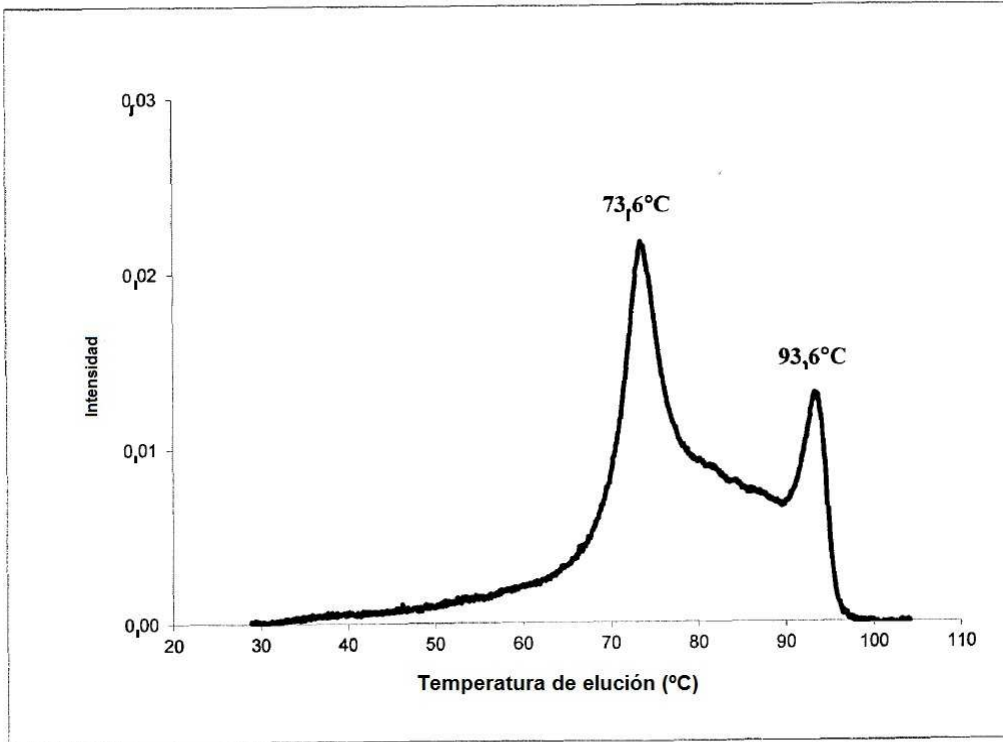


Fig. 2

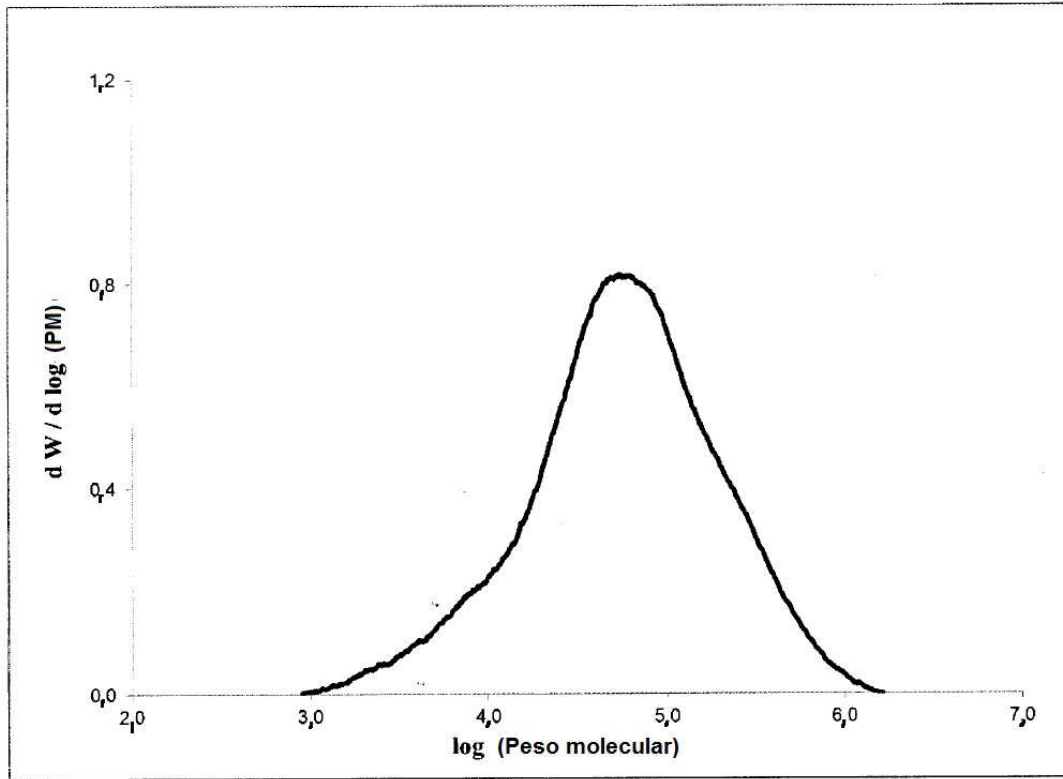


Fig. 3

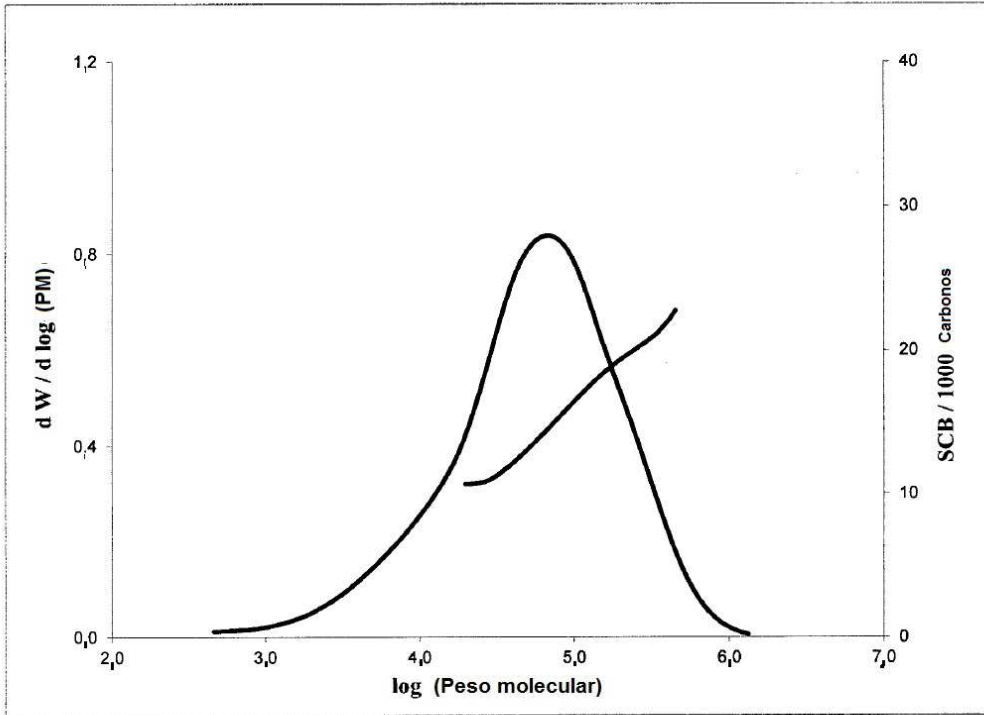


Fig. 4A

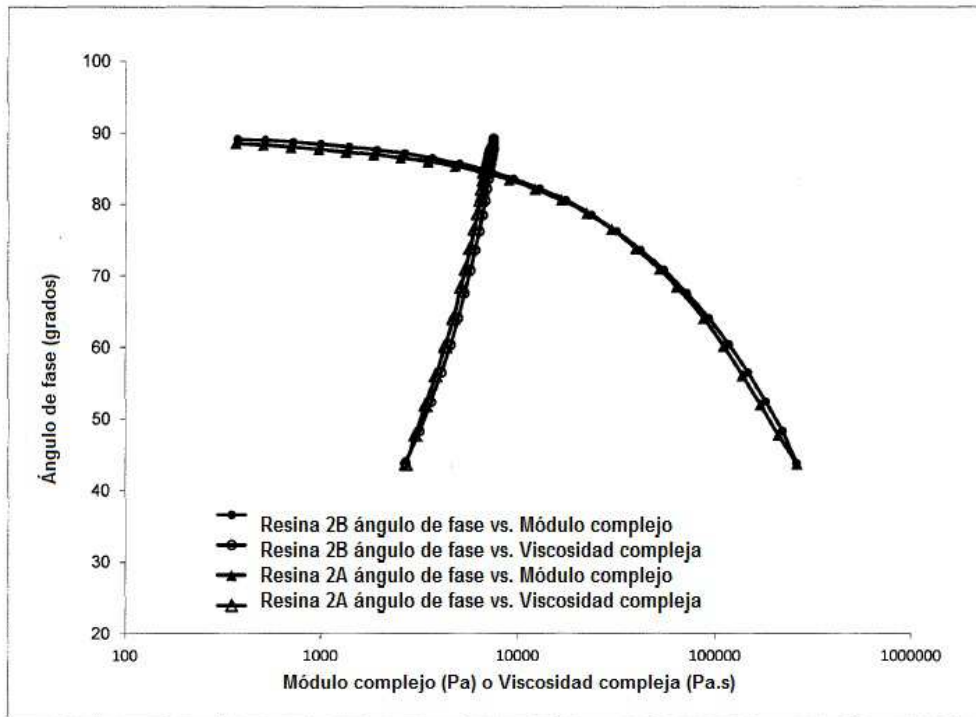
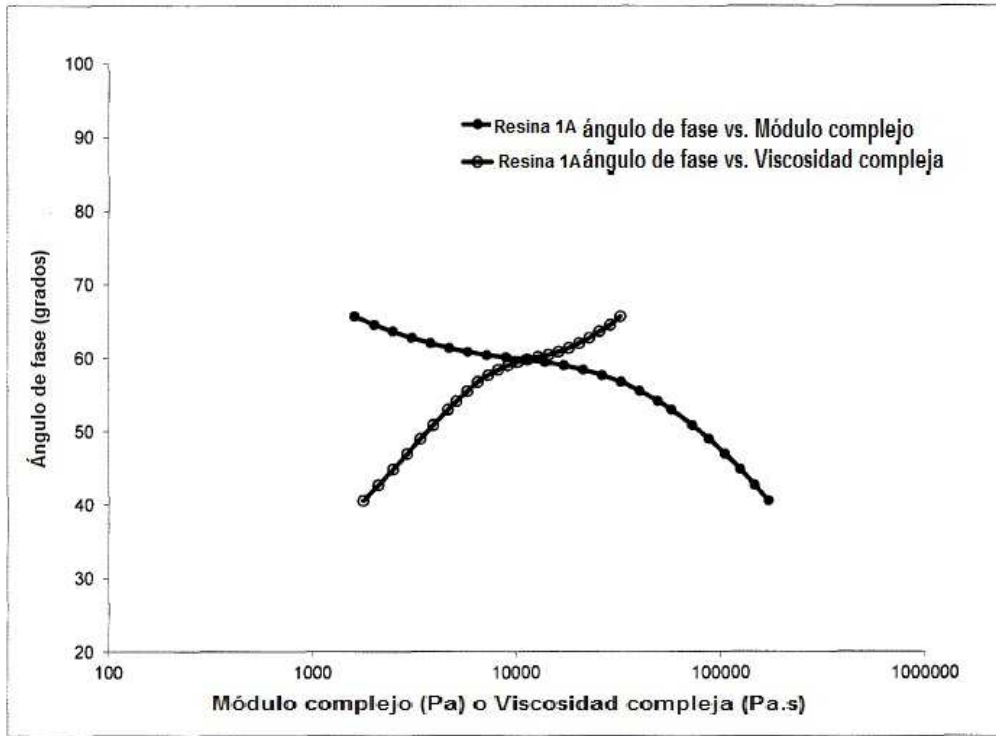


Fig. 4B



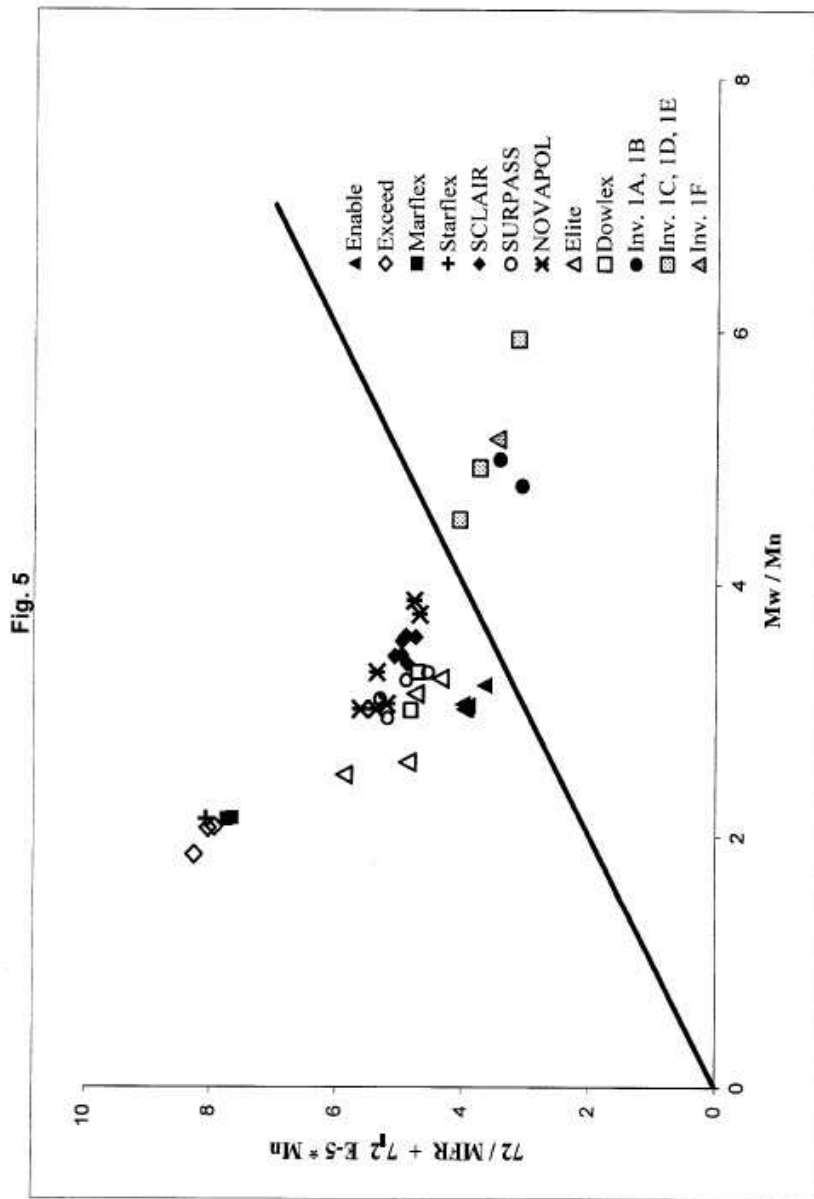


Fig. 6

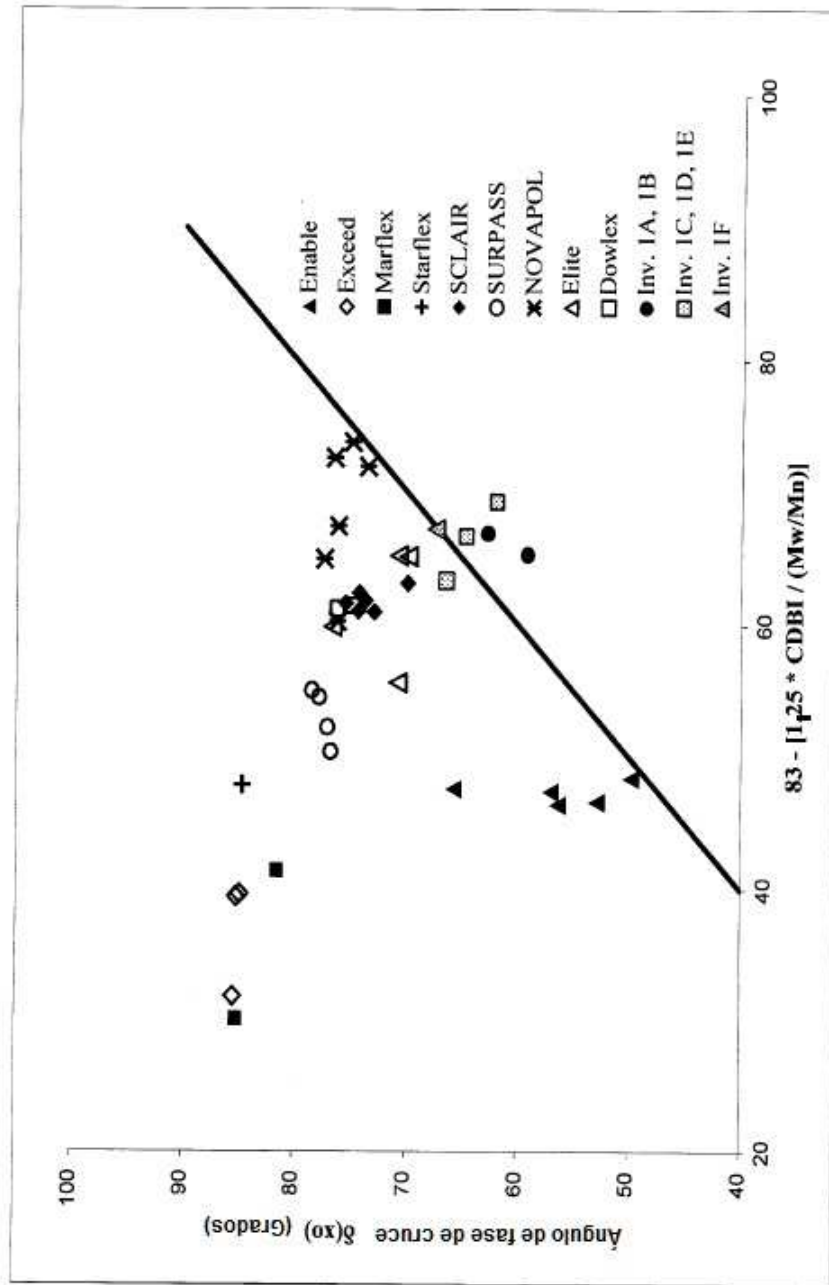


Fig. 7

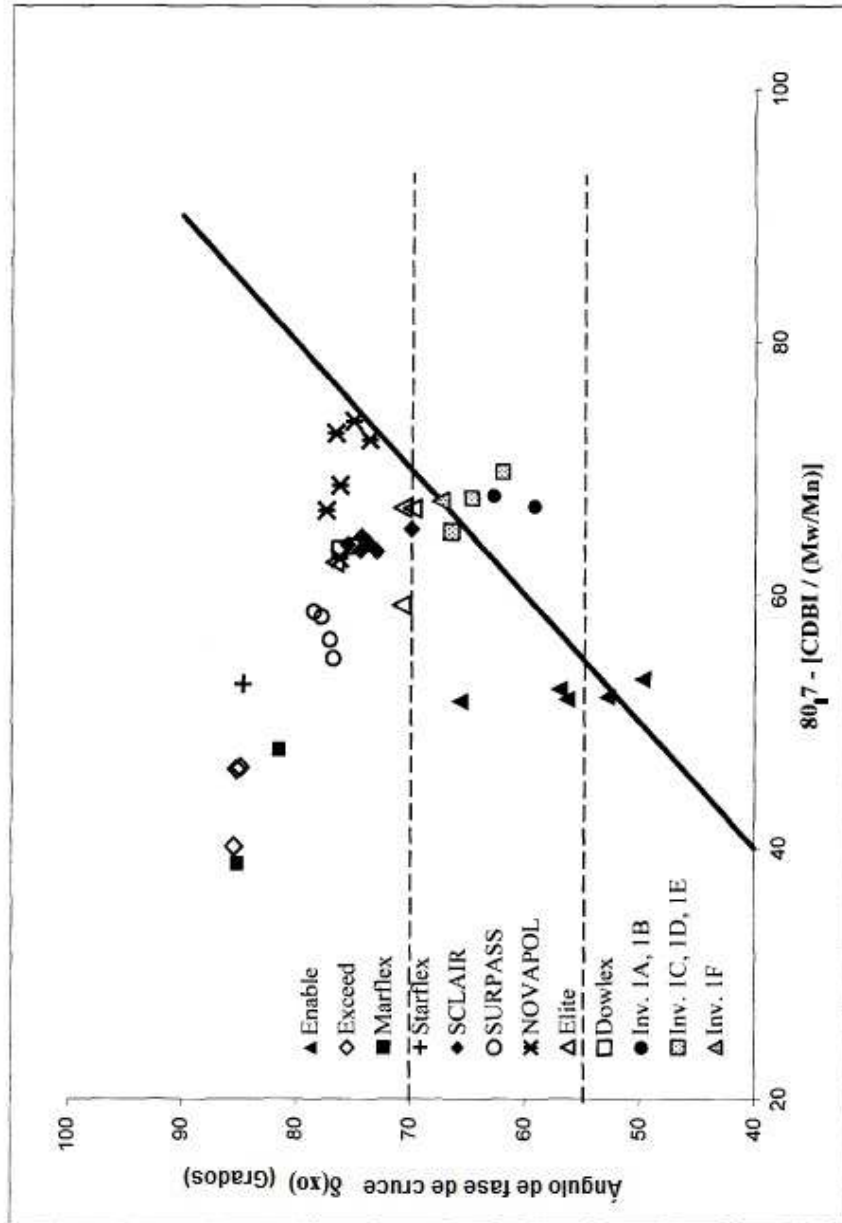


Fig. 8

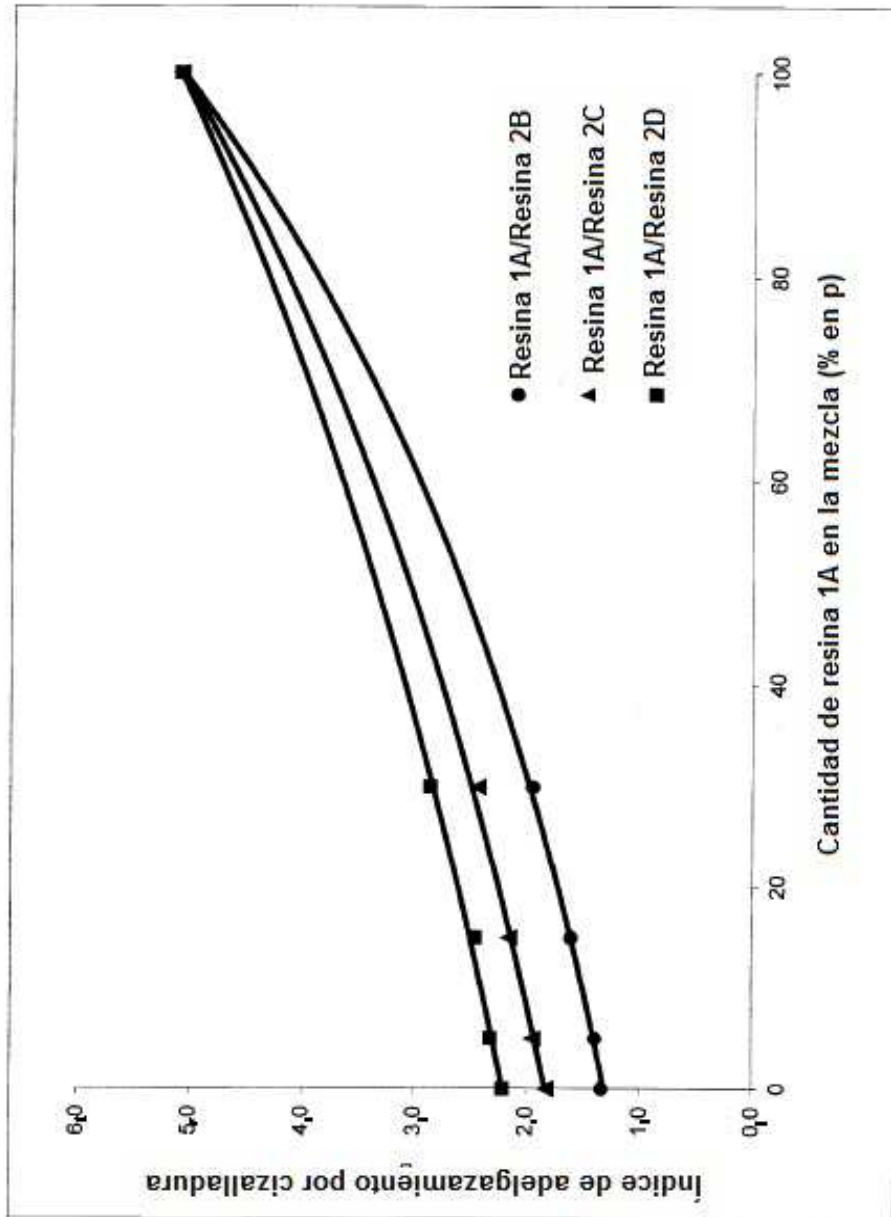


Fig. 9

