(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 657 137**

(51) Int. CI.:

***C08L 23/08*** (2006.01)
***C08F 2/00*** (2006.01)
***C08F 210/16*** (2006.01)
***C08J 5/18*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/EP2013/056788**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144324**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13713186 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2831167**

(54) Título: **Polímero multimodal**

(30) Prioridad:

**28.03.2012 EP 12161866**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**01.03.2018**

(73) Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)**
**IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19**
**1220 Vienna, AT**

(72) Inventor/es:

**VAHTERI, MARKKU;**
**TYNYS, ANTTI;**
**ERIKSSON, ERIK;**
**PALMLÖF, MAGNUS;**
**NOOPILA, TUOMAS;**
**SENOL, ILKE y**
**KHEIRANDISH, SAEID**

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

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

Polímero multimodal

Esta invención se refiere a un polímero de polietileno multimodal que es adecuado para usar en aplicaciones de películas y de fibras, así como también a procedimiento para la fabricación del mismo. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de etapas múltiples para la fabricación de un polietileno multimodal de alta densidad, preferiblemente un polietileno trimodal de alta densidad que tiene una cantidad de un componente de peso molecular ultra alta para maximizar propiedades reológicas sin incrementar de manera apreciable el peso molecular del polímero.

El uso de polietilenos para la fabricación de películas y de fibras es bien conocido. Existen incontables divulgaciones de todo tipo de polietilenos para la fabricación de estos productos valiosos.

Es deseable incrementar el rendimiento de la producción de películas y fibras, especialmente en el procesamiento de películas soplada y desarrollo de producto de fibras de polietileno de alta densidad (HDPE). Un rendimiento aumentado el benéfico económicamente ya que puede producirse más producto por unidad de tiempo, pero cualquier aumento en el rendimiento tiene que lograrse sin perjuicio de las propiedades del polímero.

Aumentando la velocidad de flujo de material fundido (MFR) de una resina polimérica, pueden disminuirse la temperatura del material fundido y la presión del material fundido durante el soplado de película. Esto se espera para incrementar el rendimiento de un procedimiento de película soplada. Por otra parte, una MFR aumentada tiene normalmente un efecto negativo en la estabilidad de la burbuja y, por lo tanto, se prefieren resinas de película con una baja MFR para que tengan buena estabilidad de burbuja durante los procedimientos de soplado de película. Por lo tanto, existe un punto de decisión entre una MFR más alta y un rendimiento aumentado y una mala procesabilidad debido a una mala estabilidad de la burbuja.

Por lo tanto, los presentes inventores investigaron nuevas resinas poliméricas que hacen posible un rendimiento más alto, especialmente en procedimientos de soplado de películas mientras mantienen la robustez y la estabilidad de la burbuja. Sobra decir que cualquier manipulación de las propiedades del polímero para hacer posible un rendimiento mejorado no debe ser perjudicial para las propiedades finales de la película, por ejemplo, en términos de resistencia mecánica, propiedades ópticas y similares.

Los inventores han encontrado que adicionando una cantidad de una fracción de peso molecular ultra alto a la composición de polietileno bimodal, la Mw/Mn (medida por medio de GPC) no se amplía de manera significativa. Sin embargo, los inventores han encontrado de manera sorprendente que el efecto de esta visión puede verse fácilmente en el comportamiento reológico, especialmente en términos del índice de adelgazamiento por cizalladura, el primer momento del espectro de relajación $\lambda_I$ y la proporción de $F_{max}/\lambda_I$.

Por lo tanto, los presentes inventores buscaban maximizar la procesabilidad de una resina de HDPE bimodal adicionando una cantidad de una fracción de Mw ultra alto. Por lo tanto, a un valor similar de MFR al caso del polímero bimodal correspondiente, el polímero de la invención que incorpora el componente adicional de peso molecular ultra alto tiene una procesabilidad mejorada. Esto puede deberse, entre otras, en términos de velocidades superiores de despegue. De la manera más significativa, esto puede verse en términos de una proporción más baja de $F_{max}/\lambda_I$ (fuerza máxima de la medición con rheotens / primer momento del espectro de relajación) comparada con una contraparte bimodal.

Los inventores han encontrado de manera sorprendente que en comparación con una resina bimodal que tiene un valor comparable de MFR, los polímeros de tres componentes de la invención muestran una procesabilidad mejorada. Por lo tanto, esto permite poder alcanzar reducciones en la presión y la temperatura del material fundido durante el soplado de la película y, por lo tanto, un incremento en el rendimiento mientras se mantienen las condiciones estables del procedimiento (es decir, una burbuja estable/robusta).

La técnica anterior en este campo no reconoce las ventajas de la invención. En particular, en la técnica anterior, no se reporta que pueda lograrse una velocidad más alta de despegue máximo y una proporción más baja de $F_{max}/\lambda_I$ en procedimientos de soplado de película con el diseño del polímero de la invención.

Los polímeros trimodales son conocidos. La publicación EP-A-1655334 describe un polímero trimodal con una fracción de Mw ultra alto para usar en la fabricación de tubos y cables. En esta referencia, el componente de Mw ultra alto es un homopolímero de etileno producido en pre-polimerización. Una divulgación similar puede encontrarse en la publicación EP-A-1712574 donde una pequeña pre-polimerización de polímero puede presentarse junto a un polietileno bimodal. La presente invención enseña la formación del componente de peso molecular ultra alto en el último paso del procedimiento de fabricación y no como un prepolímero. El propósito del paso de pre-polimerización es preparar el catalizador para un uso exitoso en la principal etapa de polimerización. Cualquier prepolímero formado con frecuencia es de mala calidad. Asimismo, el prepolímero no tiene el Mw ultra alto necesario y cantidad no es suficientemente alta para hacer posibles los efectos de la presente invención.

Las publicaciones WO2006/092377, WO2006/092378 y WO2006/092379 son casos relacionados que describen una composición completamente trimodal para la fabricación de películas. Todos los tres componentes del polímero multimodal forman un mínimo de 10% en peso de la composición polimérica lo que significa, por lo tanto, que cada componente afecta de manera inequívoca el Mw total y la MFR de la mezcla.

Hay divulgaciones de mezclas de tres componentes en las cuales un polímero bimodal se mezcla con un tercer componente. En muchos de estos casos no hay un componente secundario y cuando ocurre la mezcla siempre hay el riesgo de una no homogeneidad que conduzca a geles o a manchas blancas. Las publicaciones US2005/0137337 y US 2006/0178842 describen mezclas de polímeros bimodales y unimodales, pero éstos no se forman en un sólo procedimiento.

La publicación WO2008/077530 sugiere la formación de un polímero de tres componentes usando un catalizador trifuncional. Sin embargo, es muy difícil de lograr un producto de polímero valioso usando un catalizador de este tipo ya que es imposible utilizar todos los componentes del catalizador en condiciones óptimas.

La publicación EP-A-2011822 describe una composición polimérica muy compleja que comprende numerosos componentes formados en múltiples etapas de polimerización. Estos polímeros no parecen ser de alta densidad.

Por lo tanto, permanece la necesidad de una composición de copolímero de etileno multimodal de alta densidad que pueda proporcionar propiedades ventajosas de procesamiento sin pérdida de propiedades mecánicas para hacer posible, por lo tanto, un rendimiento superior en el procesamiento de polímero.

De manera sorprendente los inventores han encontrado que en el caso de diseño de polímero trimodal, el cual tenía una proporción $F_{max}/\lambda_I$ significativamente inferior (fuerza máxima proveniente de medición de rheotens/primer momento del espectro de relajación) en comparación con una contraparte bimodal, se logra un incremento marcado en la velocidad de despegue en un procedimiento de soplado de película. Por lo tanto, los inventores han demostrado que se necesitan una baja proporción $F_{max}/\lambda_I$, cuando se pone como objetivo una procesabilidad mejorada en el soplado de película.

Resumen de la invención

Por consiguiente, vista desde un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero multimodal de etileno que comprende:

(I) polimerizar etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una primera etapa en presencia de un catalizador para formar un primer componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) polimerizar etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una segunda etapa en la presencia del mismo catalizador para formar un segundo componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una tercera etapa en la presencia del mismo catalizador para formar un tercer componente que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno; y

en cuyo caso dicho copolímero multimodal de etileno tiene una densidad de al menos 940 kg/m$^3$, una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10 min y una proporción $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno obtenido mediante un procedimiento tal como ha sido definido antes.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ y que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; dicho copolímero de etileno que comprende al menos tres componentes:

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de un copolímero multimodal de etileno tal como se ha descrito antes o que se forma mediante un procedimiento como se ha definido antes en la fabricación de películas o fibras, especialmente de películas sopladas.

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso el Mw del componente (I) es más bajo que el del componente (II) y el Mw del componente (II) es más bajo que el del componente (III).

Vista desde otro aspecto la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s;

y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un componente de homopolímero de etileno que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso el Mw de componente (I) es más bajo que el del componente (II) y el Mw del componente (II) es más bajo que el del componente (III).

Vista desde otro aspecto la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s;

y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso la $MFR_2$ del componente (I) es más alta que la del componente (II) y la $MFR_2$ del componente (II) es más alta que la del componente (III). Vista de manera alternativa, la $MFR_5$ de componente (I) es más alta que la del componente (II) y la $MFR_5$ del componente (II) es más alta que la del componente (III). Vista de manera alternativa, la $MFR_{21}$ del componente (I) es más alta que la del componente (II) y la $MFR_{21}$ del componente (II) es más alta que la del componente (III).

Vista desde otro aspecto, la invención proporciona un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10 min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un etileno de Mw más bajo y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno de Mw más alto y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno de Mw ultra alto y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un copolímero multimodal de etileno que incluyen al menos 3 etapas, preferiblemente dispuestas en serie, así como también los polímeros hechos mediante ese procedimiento. Puesto que los polímeros de la invención se hacen preferiblemente en este procedimiento de pasos múltiples, en oposición al mezclado mecánico, se anticipa que se mejora la homogeneidad de los materiales

producidos. Los polímeros de la invención se hacen, por lo tanto, en un procedimiento de múltiples etapas. Estos no deben ser mezclas mecánicas.

Se apreciará que los componentes (I) a (III) no pueden ser los mismos. Si todos los componentes fueran iguales, entonces el polímero no sería multimodal tal como se requiere por la invención. Además, no poseería la proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s, tal como se requiere por la invención.

Tal como se anota más adelante, se prefiere si en los componentes de la invención, el Mw del componente (I) es más bajo que el del componente (II) y el Mw del componente (II) es más bajo que el del componente (III). Vista de manera alternativa, por lo tanto, puesto que MFR y Mw están ligados, la $MFR_2$, $MFR_5$ y/o $MFR_{21}$ del componente (I) son más altas que el del componente (II) y las $MFR_2$, $MFR_5$ y/o $MFR_{21}$ de componente (II) son más altas que las del componente (III), respectivamente. Esto puede observarse a medida que la MFR del polímero de la invención se reduce a medida que se agrega cada componente (II) y después (III) adicional.

Mw se refiere al peso molecular promedio de peso. El Mw del componente de Mw ultra alto es más alto que el del segundo componente.

Copolímero multimodal de etileno

El procedimiento de la invención hace posible la formación de un copolímero multimodal de etileno. Polímeros de etileno significa un polímero en el cual el etileno es la unidad de repetición principal. Al menos 50 % en peso, tal como al menos 70 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso de las unidades monoméricas en el polímero se derivan de etileno.

Tal como se anota antes, el polímero de la invención se prepara preferiblemente en un procedimiento de tres pasos y comprende idealmente al menos tres componentes. Se apreciará, no obstante, que a medida que el tercer componente forma un porcentaje menor del polímero total, puede ser difícil detectar directamente la presencia de esa fracción, por ejemplo, mediante curvas de GPC. Los presentes inventores sugieren que su presencia puede mostrarse, no obstante, mediante la procesabilidad de los copolímeros multimodales de etileno de la invención.

El tercer componente, hecho en el tercer paso del procedimiento de la invención, es preferiblemente un copolímero. Más preferiblemente, este componente es un componente de peso molecular ultra alto, que posee un Mw Peso molecular promedio de peso) mucho más alto que los valores de Mw de los otros dos componentes. Por lo tanto, puede tener un Mw de 1,000 kg/mol o más.

Preferiblemente, dos componentes del copolímero multimodal de etileno de la invención son copolímeros. En algunas formas de realización, todos los tres componentes pueden ser copolímeros. Idealmente, un componente, preferiblemente el primer componente, es un homopolímero de polietileno. Homopolímero de etileno significa un polímero que se forma esencialmente sólo a partir de unidades monoméricas de etileno, es decir que es 99.9% en peso de etileno o más. Se apreciará que pueden estar presentes trazas menores de otros monómeros debido a que el etileno industrial contiene cantidades de trazas de otros monómeros.

El copolímero multimodal de etileno de la invención comprende, por lo tanto, al menos un comonómero, por ejemplo, una alfa olefina de $C_{3-20}$. Los comonómeros preferidos son alfa-olefinas con 3-8 átomos de carbono.

Preferiblemente, el comonómero se selecciona del grupo que consiste en propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. Es posible que cada componente del polímero comprenda monómeros iguales o diferentes. Preferiblemente se usa el mismo comonómero en todos los componentes como-poliméricos.

Los polímeros de la invención pueden comprender un comonómero o dos comonómeros o más de 2 comonómeros. Sin embargo, el uso de un solo comonómero se prefiere. Es posible que algunos componentes del polímero sean copolímeros binarios mientras que otros son terpolímeros. Comonómeros muy preferidos son 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno o mezclas de los mismos. Especialmente se prefiere el uso de 1-buteno.

En la forma más preferida de realización, el copolímero de etileno de la invención comprende un componente de homopolímero y dos componentes de copolímero. El comonómero empleado es preferiblemente 1-buteno solo.

Por lo tanto, vista desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un copolímero multimodal de etileno, el cual comprende:

(I) polimerizar etileno en una primera etapa en la presencia de un catalizador para formar un primer componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa olefina de C3-8 en una segunda etapa en la presencia de del mismo catalizador para formar un segundo componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y

(III) polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa olefina de C3-8 en una tercera etapa en la presencia del mismo catalizador para formar un tercer componente que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso dicho copolímero multimodal de etileno tiene una densidad de al menos 940 kg/m$^3$, una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10 min y una proporción de $F_{max}/\lambda_l$ de menos de 60 cN/s.

Componente (I) del polímero forma preferiblemente el componente que se encuentra presente en mayor cantidad. Preferiblemente hay un 40 a 60 % en peso del componente (I), especialmente 45 a 55 % en peso del componente (I).

El componente (II) del polímero forma preferiblemente el segundo componente que está presente en mayor cantidad. Preferiblemente hay un 30 a 55 % en peso del componente (II), especialmente 35 a 45 % en peso de componente (II).

El componente (III) del polímero forma el componente que está presente en menor cantidad. Preferiblemente hay un 5 a 18% en peso del componente (III), especialmente 5 a 16 % en peso del componente (III). En algunas formas de realización hay menos de 10 % en peso del componente (III), por ejemplo 4 a 9 % en peso.

La cantidad de comonómero en el polímero de la invención es preferiblemente de 0.05-1 % en peso, más preferiblemente de 0.1-0.6 % en peso.

El copolímero de etileno de la presente invención tiene una densidad de al menos 940 kg/m$^3$, preferiblemente de al menos 945 kg/m$^3$, más preferiblemente de al menos 950 kg/m$^3$, incluso más preferiblemente de al menos 954 kg/m$^3$. De manera ideal, el polímero tendrá una densidad de no más de 980 kg/m$^3$, por ejemplo, de no más de 970 kg/m$^3$, tal como no más de 965 kg/m$^3$. Un intervalo muy preferido es de 954 a 965 kg/m$^3$.

El copolímero de etileno de la invención preferiblemente tiene una $MFR_5$ de 0.01 a 10 g/10min, tal como de 0.05 a 5 g/10min, especialmente 0.1 a 2 g/10min. En una forma muy preferida de realización, la $MFR_5$ es de al menos 0.6 g/10min, especialmente 0.6 a 2 g/10min. La $MFR_{21}$ del copolímero de la invención es preferiblemente 1 a 30 g/10min, más preferiblemente 3-20 g/10 min, todavía más preferiblemente 10 a 18 g/10 min.

Los valores de $MFR_2$ pueden estar en un intervalo de 0.001 a 5 g/10 min. De manera ideal, el valor de $MFR_2$ es de menos de 1 g/10min.

La MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, la procesabilidad, del polímero. Cuanto más alta es la velocidad de flujo del material fundido, más baja es la viscosidad del polímero y, por lo tanto, más fácil su procesabilidad. Las $MFR_2$, $MFR_5$ o $MFR_{21}$ del copolímero de la invención es preferiblemente menor que las $MFR_2$, $MFR_5$ o $MFR_{21}$ de los componentes (I) y (II) combinados respectivamente.

Los valores de $FRR_{21/5}$ (es decir la proporción de $MFR_{21}/MFR_5$) pueden encontrarse en el intervalo de 20 a 50, preferiblemente 20 a 45, tales como 23 a 40.

Los copolímeros de etileno de la invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio de peso, Mw, de al menos 80 kg/mol, preferiblemente de al menos 100 kg/mol. Los valores de Mw son preferiblemente de menos de 300 kg/mol, tales como de menos de 250 kg/mol.

Los valores de peso molecular promedio de número, Mn, son preferiblemente bajos, por ejemplo entre 5 y 20 kg/mol, tales como 5 a 12 kg/mol.

Los valores Mw/Mn también son preferiblemente estrechos para un material trimodal, por ejemplo, de 30 o menos, tal como 26 o menos. El valor mínimo puede ser 10. Estos valores se miden mediante GPC.

La conducta reológica de los polímeros de la invención es particularmente interesante. La presencia del tercer componente, preferiblemente de peso molecular ultra alto, modifica la reología del polímero en relación con un polímero bimodal. Los polímeros de la invención han mejorado la reología, lo cual conduce a una mejor procesabilidad sin efectos perjudiciales sobre otras propiedades del polímero.

El índice de adelgazamiento de cizalladura (SHI) de los polímeros también es importante. El SHI es la proporción de la viscosidad compleja ($\eta^*$) a dos tensiones diferentes de cizalladura y es una medida de la amplitud (o de la estrechez) de la distribución del peso molecular. Según la presente invención, el copolímero de etileno tiene un índice de adelgazamiento de cizalladura $SHI_{5/300}$, es decir una proporción de la viscosidad compleja a 190°C y una tensión de cizalladura de 5 kPa ($\eta^*_5$) y la viscosidad compleja 190°C y una tensión de cizalladura de 300 kPa ($\eta^*_{300}$), de más de 90, preferiblemente más de 100, tal como en el intervalo de 100 a 200, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 150.

El punto de fusión Tm de los polímeros puede encontrarse en el intervalo de 130 a 140°C.

Una de las características principales de la invención es la presencia de un tercer componente formado después de la formación de un polietileno bimodal inicial en el paso final de polimerización. Este componente es preferiblemente uno que posee un peso molecular ultra alto. El Mw de este componente puede ser, por lo tanto, de al menos 1.000 kg/mol. Sin embargo, se apreciará que la medición directa del valor de Mw es difícil ya que el tercer componente se mezcla íntimamente con los primeros dos componentes del procedimiento.

La presencia de este componente, no obstante, da lugar a una cola de alto peso molecular en el polímero formado. Sin embargo, esto no puede observarse en la curva de GPC. Incorporando esta cola de alto peso molecular por medio del tercer componente, los polímeros de la invención son capaces de tratarse a altas velocidades. Tal como anotamos antes, esto se logra sin cambiar significativamente el Mw del polímero.

Los polímeros de la invención tienen una baja proporción de $F_{max}/\lambda_I$ (fuerza máxima de las mediciones de rheotens/primer momento del espectro de relajación). Puede lograrse una relación de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s, preferiblemente menos de 50 cN/s, especialmente 45 cN/s o menos. Preferiblemente, la relación de $F_{max}/\lambda_I$ se encuentran en el intervalo de 20 a 45, tal como en el intervalo de 30 a 45.

El valor de $\lambda_I$ de los polímeros de la invención puede ser > 0.5 s.

Por lo tanto, el primer momento del espectro de relajación de los polímeros multimodales de la invención es más largo que el primer momento del espectro de relajación del polímero bimodal correspondiente. Puede lograrse un primer momento de relajación de más de 0.5 s.

$F_{max}$ es esencialmente una medida de resistencia del material fundido. Las resistencias del material fundido observadas en el presente caso son, por lo tanto, una evidencia de buena procesabilidad. Son posibles valores de $F_{max}$ de al menos 20 cN. De la manera más importante, sin embargo, la importante es la proporción de $F_{max}$ al primer momento del espectro de relajación. Los presentes inventores han alcanzado un buen balance entre las resistencias de material fundido en términos de $F_{max}$ y el primer momento del espectro de relajación $\lambda_I$.

Una alta $F_{max}$ representa la presencia de una cola de alto peso molecular, la cual conduce a una procesabilidad mejorada. Sin embargo, $F_{max}$ se mantienen preferiblemente por debajo de un cierto límite para proporcionar suficiente viscosidad de material fundido. La viscosidad de material fundido es esencial durante el estiramiento, pero demasiada viscosidad impide el estiramiento.

Manteniendo el valor de $F_{max}/\lambda_I$ en el intervalo dado, se logra un balance entre la facilidad de procesamiento y estabilidad. Se logra un balance óptimo de facilidad de procesamiento y estabilidad de la burbuja si $F_{max}/\lambda_I$ es baja, preferiblemente 20 a 45.

El copolímero de etileno de la invención puede formarse en tres pasos separados de polimerización y, por lo tanto, comprende al menos tres componentes. Preferiblemente, esta se forman todas juntas en un procedimiento de etapas múltiples.

El copolímero de la invención es multimodal. El término "multimodal" significa aquí, a menos que se declare algo diferente, multimodalidad con respecto a la distribución del peso molecular. Habitualmente una composición de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que han sido producidas en diferentes condiciones de polimerización que dan lugar a diferentes pesos moleculares (promedio de peso) y distribuciones de peso molecular para las fracciones, se refiere como "multimodal". El prefijo "multi" se refiere a la cantidad de fracciones poliméricas distinguibles que están presentes en el polímero. El prefijo "multi" puede usarse aquí para referirse a dos o tres o más de tres componentes distinguibles en el polímero. La forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir la apariencia del gráfico de la fracción de peso del polímero como una función de su peso molecular, de un polímero multimodal mostrará frecuentemente dos o más máximos o se ensancha normalmente de manera inequívoca en comparación con las curvas para las fracciones individuales. Por ejemplo, si un polímero se produce en un proceso secuencial de etapas múltiples, utilizando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y su peso molecular promedio de peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de tal polímero, las curvas individuales de estas fracciones forman normalmente juntas una curva ampliada de distribución de peso molecular para el producto polimérico total resultante.

Puesto que el copolímero de etileno de la invención comprende al menos tres componentes, idealmente el polímero de la invención es trimodal.

Se apreciará que la medición de las propiedades individuales de los componentes de la mezcla puede ser difícil, en particular si la mezcla se hace en un procedimiento de etapas múltiples. Cuando un componente, por ejemplo, el componente de peso molecular más alto, se hace como un segundo paso en una polimerización de etapas múltiples, por ejemplo, no es posible medir sus propiedades de manera directa. Sin embargo, la densidad, la $MFR_2$ etc del componente, por ejemplo el componente de HMW que se hace en el subsiguiente paso, puede calcularse usando

las ecuaciones de Kim McAuley's. Por lo tanto, tanto la densidad como $MFR_2$ pueden encontrarse usando K. K. McAuley y J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor [Inferencia online de propiedades de un polímero en un reactor de polietileno industrial], AIChE Journal, junio 1991, Vol. 37, No. 6, páginas 825-835. La densidad se calcula a partir de la ecuación de McAuley 37, cuando se conoce la densidad final y densidad después del primer reactor. La $MFR_2$ se calcula a partir de la ecuación de McAuley 25, cuando se conocen la $MFR_2$ final y la $MFR_2$ después del primer reactor. Estos principios también pueden aplicarse al tercer componente y así sucesivamente.

Sin embargo, si un componente se mezcla individualmente con el polímero, sus propiedades pueden determinarse por supuesto.

El polímero multimodal que puede usarse en la presente invención comprende un primer componente, típicamente un componente con peso molecular promedio de peso más bajo (LMW), y un segundo componente, normalmente un componente de peso molecular promedio de peso más alto (HMW) (que el primer componente). El polímero también comprende al menos un tercer componente que es preferiblemente un componente de peso molecular ultra alto.

Preferiblemente, al menos uno de dichos componentes, el primero y el segundo, es un copolímero de etileno con al menos un comonómero. Se prefiere que al menos dicho segundo componente sea un copolímero de etileno. De manera alternativa, si uno de dichos componentes es un homopolímero, entonces dicho primer componente es preferiblemente del homopolímero. El componente de peso molecular ultra alto es preferiblemente un copolímero de etileno.

Dicho primer componente del copolímero multimodal de etileno tiene preferiblemente una $MFR_2$ de al menos 100 g/10 min, preferiblemente por debajo de 500 g/10 min. El peso molecular del primer componente debe encontrarse preferiblemente en el intervalo de 20,000 a 70,000, por ejemplo 25,000 a 50,000.

La densidad del primer componente de dicho copolímero multimodal de etileno puede encontrarse en el intervalo de 940 a 980 $kg/m^3$, por ejemplo 950 a 970 $kg/m^3$.

El primer componente de dicho copolímero multimodal de etileno puede formar de 30 a 60 % en peso, por ejemplo 45 a 55 % en peso del polímero multimodal.

El segundo componente puede formar 30 a 60 % en peso, por ejemplo 30 a 55 %, tal como 35 a 45 % en peso del copolímero multimodal de etileno. En una forma de realización, dicho segundo componente forma 50% en peso o más del copolímero multimodal de etileno, tal como se define antes o más adelante.

El segundo componente de dicho copolímero multimodal de etileno tiene preferiblemente una $MFR_2$ más baja que el primer componente. El segundo componente de dicho copolímero multimodal de etileno tiene preferiblemente una $MFR_5$ o una $MFR_{21}$ que el primer componente. La densidad del segundo componente de dicho copolímero multimodal de etileno puede encontrarse en el intervalo de 930 a 970 $kg/m^3$, por ejemplo 935 a 960 $kg/m^3$. La diferencia de Mw entre el primero y el segundo componente debe ser de al menos 50 kg/mol. El Mw del segundo componente puede estar en el intervalo de 80,000 a 500,000, preferiblemente 100,000 a 300,000.

La $MFR_5$ de la combinación del primero y del segundo componente puede ser de 0.1 a 10 g/10min, tal como de 0.2 a 8 g/10min.

El tercer componente, preferiblemente de Mw ultra alto, es un componente menor y forma menos de 20 % en peso del copolímero de etileno, preferiblemente más de 5 % en peso.

Este componente no debe ser un componente de prepolimerización. Los polímeros de la pre-polimerización se forman cuando se pre-polimeriza un catalizador antes que tenga lugar una polimerización principal. En algunas circunstancias el prepolímero formado puede contribuir en un porcentaje pequeño a la composición total del polímero. En la presente invención es importante que el componente de pre-polimerización, si debe haber alguno, no sea el tercer componente. El tercer componente se forma preferiblemente en último lugar en una polimerización de etapas múltiples.

El tercer componente puede tener un Mw de más de 1,000 kg/mol, y/o una $MFR_{21}$ de menos de 0,5 g/10min, preferiblemente de menos de 0,1 g/10min, más preferiblemente de menos de 0,03 g/10min, tal como de al menos 0,01 g/10min.

El copolímero de etileno de la invención se produce preferiblemente usando un procedimiento de etapas múltiples, es decir que cada componente se hace in situ (es decir, en la presencia de otro). Puede usarse una polimerización de dos etapas para producir los dos primeros componentes del polímero con una tercera etapa que se usa opcionalmente para tratar el componente de Mw ultra alto. Es una alternativa, pero una opción menos favorecida, que el tercer componente se mezcle con el polímero. Particularmente se prefiere, por lo tanto, que el primero y el

segundo componente de la invención se hagan in situ. Este puede ser, por lo tanto, un polietileno bimodal. La técnica contiene muchas divulgaciones sobre la fabricación de tales polímeros bimodales.

Idealmente, no obstante, todos los componentes se hacen en un procedimiento de múltiples etapas y invención proporciona un tercer paso in situ.

El polímero de la invención puede prepararse usando cualquier catalizador de polimerización convencional, tal como un catalizador de un solo sitio o un catalizador de Ziegler Natta. Los catalizadores de un solo sitio que son de interés incluyen catalizadores de metaloceno, en particular aquellos que se basan en los llamados metalocenos de geometría restringida o metalocenos que involucran ligandos de bis-ciclopentadienilo típicamente con Zr o Hf. Estos catalizadores son bien conocidos y, por lo tanto, no es necesaria una descripción adicional.

Se prefiere el uso de catalizadores de Ziegler Natta. Estos catalizadores son bien conocidos y normalmente contienen cloruro de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio, opcionalmente soportados sobre un soporte en forma de partículas.

Catalizadores preferidos comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal del grupo 4 o 5 del sistema periódico (IUPAC) como un metal activo. Adicionalmente, puede contener otros metales o elementos, como los elementos de los grupos 2, 13 y 17.

Preferiblemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferiblemente, se ha soportados sobre un material de soporte tal como un portador de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Ejemplos de tales catalizadores se dan, entre otras, en las publicaciones WO 95/35323, WO 01/55230, EP 810235 y WO 99/51646. Los catalizadores divulgados en la publicación WO 95/35323 son especialmente útiles puesto que son muy adecuados en la producción tanto de polietileno que tiene un alto peso molecular, como también de polietileno que tienen un bajo peso molecular. Por consiguiente, de manera especialmente preferible, el componente de metal de transición comprende un haluro de titanio, un compuesto alcoxi-alquilo de magnesio y un dihaluro de alquilo de aluminio, soportado sobre un portador de óxido inorgánico.

En una forma de realización, un catalizador de tipo Ziegler Natta en el cual los componentes activos se dispersan y se solidifican dentro del soporte a base de Mg mediante el método de emulsión/solidificación, se adapta a un catalizador de PE, tal como se divulga, por ejemplo, en la publicación WO03106510 de Borealis, por ejemplo según los principios dados en las reivindicaciones de la misma.

En otra forma preferible de realización, el catalizador es un catalizador soportado que no es de sílice, es decir que los componentes activos no se soportan sobre un soporte de sílice externo. De manera preferible, el material de soporte del catalizador es un material de soporte con base en Mg. Ejemplos de tales catalizadores preferidos de Ziegler-Natta se describen en la publicación EP 0 810 235.

Se prefiere si el mismo catalizador se usa en cada etapa de la fabricación del copolímero de etileno de la invención. Por lo tanto, se prefiere si el catalizador adicionado en la primera etapa del procedimiento se transfiere a la segunda etapa de polimerización y así sucesivamente.

Preparación del polímero

Para la preparación del copolímero de etileno de la presente invención pueden usarse métodos de polimerización bien conocidos por la persona con habilidades en la materia. El procedimiento de la invención se refiere principalmente a la formación de un polímero multimodal mezclando cada uno de los componentes in situ durante el procedimiento de polimerización de los mismos (llamado procedimiento in situ). Se prevé que podría usarse el mezclado mecánico de dos o más componentes producidos por separado de una manera conocida en la técnica.

El polietileno multimodal útil en la presente invención se obtiene preferiblemente mezclando in situ en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas. Por consiguiente, los polímeros se obtienen mezclando in situ en un procedimiento de polimerización de múltiples etapas, es decir de tres o más etapas, que incluye un procedimiento en solución, en suspensión coloidal y en fase gaseosa, en cualquier orden. Mientras que es posible usar diferentes catalizadores en cada etapa del procedimiento, se prefiere si el catalizador que se emplea es el mismo en todas las etapas.

De manera ideal, por lo tanto, el polímero de polietileno de la invención se produce en una polimerización de al menos tres etapas usando el mismo catalizador. Por lo tanto, por ejemplo, pueden emplearse tres reactores de suspensión coloidal o tres reactores en fase gaseosa o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden. Sin embargo, el polietileno se hace preferiblemente usando una polimerización en suspensión coloidal en un reactor de bucle seguido por dos polimerizaciones en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa. Por consiguiente, el primer componente se forma preferiblemente en un reactor de bucle y el segundo y el tercer componente se forman en un reactor de fase gaseosa.

Un reactor de bucle - sistema reactor en fase gaseosa es bien conocido como tecnología Borealis, es decir un sistema reactor BORSTAR™. Un procedimiento de este tipo de múltiples etapas se divulga, por ejemplo, en la publicación EP-A-0517868.

Las condiciones usadas en tal procedimiento son bien conocidas. Para reactores de suspensión coloidal, la temperatura de reacción se encontrará por lo general en el intervalo de 60 a 110°C, por ejemplo de 85-110°C, la presión del reactor se encontrará en términos generales en el intervalo de 5 a 80 bares, por ejemplo de 50-65 bares, y el tiempo de residencia se encontrará por lo general en el intervalo de 0.3 a 5 horas, por ejemplo 0.5 a 2 horas. El diluyente usado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100°C, por ejemplo, propano. En tales reactores, si se desea, puede efectuarse la polimerización en condiciones súper críticas. La polimerización en suspensión coloidal también puede llevarse a cabo en masa, cuando el medio de reacción se forma a partir del monómero que va a polimerizarse.

Para reactores en fase gaseosa, la temperatura de reacción usada generalmente estará en el intervalo de 60 a 115°C, por ejemplo 70 a 110°C, la presión del reactor estará generalmente en el rango de 10 a 25 bares, y el tiempo de residencia será en términos generales de 1 a 8 horas. El gas usado comúnmente será un gas no reactivo, tal como nitrógeno o un hidrocarburo con un punto bajo de ebullición, tal como propano conjuntamente con monómero, por ejemplo, etileno.

A los reactores puede adicionarse un agente de transferencia de cadena, preferiblemente hidrógeno, según se requiera. Se prefiere si la cantidad de hidrógeno usada en la fabricación del primer componente es muy baja. Por lo tanto, la cantidad es preferiblemente menor a 1, preferiblemente de menos de 0.5, por ejemplo 0.05 a 0.5 mol de $H_2$/kmoles de etileno se adicionan al primer reactor, por ejemplo, el reactor de bucle.

La cantidad de hidrógeno adicionada al segundo reactor, normalmente el reactor en fase gaseosa, también es baja. Los valores pueden encontrarse en el intervalo de 0.01 a 1, por ejemplo 0.05 a 0.5 moles de $H_2$/kmoles de etileno.

Preferiblemente, la primera fracción de polímero se produce en un reactor de bucle que ópera continuamente, en el cual el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización tal como se ha indicado antes y de un agente de transferencia de cadena, tal como el hidrógeno. El diluyente es normalmente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano. El producto de reacción se transfiere luego preferiblemente a un reactor en fase gaseosa que opera continuamente. El segundo componente puede formarse luego en un reactor de fase gaseosa usando preferiblemente el mismo catalizador.

El tercer componente también puede formarse en la fase gaseosa, preferiblemente en ausencia de cualquier hidrógeno. Normalmente, las mismas condiciones de temperatura y presión pueden usarse en los reactores 2:03 del procedimiento. Sin embargo, la cantidad de comonómero adicionado varía. Preferiblemente hay mucho menos comonómero adicionado durante el tercer paso del procedimiento, por ejemplo menos de la mitad de la que se emplea en el segundo paso. En particular, la proporción de comonómero etileno puede ser de 5 a 20 mol/kmol en el paso tres del procedimiento. En el paso dos pueden emplearse cantidades más altas de comonómero, tales como 20 a 40 mol/kmol etileno.

Un paso de pre-polimerización puede preceder el proceso real de polimerización.

La presión parcial de etileno en el reactor de bucle se encuentra preferiblemente entre 10 y 15 % molar. En la fase gaseosa preferiblemente se encuentra por encima de 50% molar.

El copolímero de etileno de la invención puede mezclarse con cualquier otro polímero de interés o se usa solo como el único material olefínico en un artículo tal como una película o una fibra. Por lo tanto, el copolímero de etileno de la invención puede mezclarse con polímeros HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE conocidos o podría usarse una mezcla de polímeros de etileno de la invención. Preferiblemente, el copolímero de etileno comprende al menos 50% en peso de cualquier composición polimérica que contiene el copolímero de etileno, preferiblemente de 80 a 100% en peso y más preferiblemente de 85 a 100% en peso, con base en el peso total de la composición. Sin embargo, idealmente cualquier artículo hecho del polímero de etileno de la invención consiste esencialmente en el polímero, es decir contiene el polímero de etileno junto con aditivos de polímero estándar, solamente.

Cualquier mezclado puede efectuarse de manera conveniente en un extrusor. Las mezclas pueden combinarse y extrudirse para formar pellas mediante cualquier extrusor conocido en la técnica. Sin embargo, se prefiere usar un extrusor de doble husillo. Este puede ser del tipo co-giratorio, tal como aquellos producidos por Werner & Pfleiderer que tiene una denominación ZSK. Como una alternativa, puede ser de un tipo contra-giratorio, tal como aquellos producidos por Japan Steel Works, que tienen una denominación JSW CIM-P, por ejemplo CIM90P o mezcladores continuos LCM de Kobe Steel, tales como LCM500H, o mezclador continuo Farrel (FCM) de Farrel. Especialmente se prefiere usar un extrusor de doble husillo contra-giratorio.

El extrusor puede contener una o más bombas de engranaje y válvulas de mariposa. Este equipo puede usarse para mejorar la homogeneidad de la composición polimérica o para incrementar la capacidad del extrusor. Una solución

así se divulga, entre otros, por T. Fukui y R. Minato: "LCM Continuous Mixer/Gear Pump System for Polyolefin Resins" [Sistema de mezclador continuo LCM/bomba de engranajes para resinas de poliolefina], Society of Plastics Engineers Polyolefins VII International Conference, febrero 24-27, 1991, Wyndham Crreenspoint Hotel, Houston, Texas.

Antes de la extrusión, el polímero puede mezclarse con los aditivos deseados, materiales de relleno y adyuvantes tal como se conocen en la técnica. Antioxidantes y estabilizantes adecuados son, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos, fosfatos o fosfonitos, antioxidantes que contienen sulfuro, eliminadores de radicales alquilo, aminas aromáticas, estabilizantes de amina impedida y las mezclas que contienen compuestos de dos o más de los grupos antes mencionados.

Ejemplos de fenoles estéricamente impedidos son, entre otros, 2,6-di-ter-butil-4-metil fenol (vendido, por ejemplo, por Degussa bajo el nombre comercial de Ionol CP), pentaeritritol-tetrakis(3-(3',5'-di-ter. butil-4-hidroxifenilo)-propionato (vendido, por ejemplo, por Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Irganox 1010) octadecil-3-3(3'5'-di-ter-butil-4'-hidroxifenil) propionato (vendido, por ejemplo, por Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Irganox 1076) y 2,5,7,8-tetrametil-2(4',8',12'-trimetiltridecil)croman-6-ol (vendido, por ejemplo, por BASF bajo el nombre comercial de Alpha-Tocopherol).

Ejemplos de fosfatos y fosfonitos son tris (2,4-di-t-butilfenil) fosfito (vendido, por ejemplo, por Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Irgafos 168), tetrakis-(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilen-di-fosfonito (vendido, por ejemplo, por Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Irgafos P-EPQ) y tris-(nonilfenil)fosfato (vendido, por ejemplo, por Dover Chemical bajo el nombre comercial de Doverphos HiPure 4)

Ejemplos de antioxidantes que contienen azufre son tiodipropionato de dilaurilo (vendido, por ejemplo, por Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Irganox PS 800), y tiodipropionato de distearilo (vendido, por ejemplo, por Chemtura bajo el nombre comercial de Lowinox DSTDB).

Ejemplos de antioxidantes que contienen nitrógeno son 4,4'-bis(1,1'-dimetilbenzil)difenilamina (vendida, por ejemplo, por Chemtura bajo el nombre comercial de Naugard 445), polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (vendido, por ejemplo, por Chemtura bajo el nombre comercial de Naugard EL-17), p-(p-tolueno-sulfonilamido)-difenilamina (vendida, por ejemplo, por Chemtura bajo el nombre comercial de Naugard SA) y N,N'-difenil-p-fenileno-diamina (vendida, por ejemplo, por Chemtura bajo el nombre comercial de Naugard J).

Mezclas comercialmente disponibles de antioxidantes y estabilizadores de proceso también se encuentran disponibles, tales como Irganox B225, Irganox B215 e Irganox B561 puestos en el mercado por Ciba-Specialty chemicals.

Eliminadores de ácido adecuados son, por ejemplo, estearatos de metal, tales como estearato de calcio y estearato de zinc. Esto se usan en cantidades generalmente conocidas en la técnica, normalmente de 500 ppm a 10000 ppm y preferiblemente de 500 a 5000 ppm.

Aplicaciones

El polímero de la invención se usa preferiblemente en la fabricación de películas, especialmente películas sopladas o fibras. Tales películas pueden ser del orden de 20 a 200 µm de espesor, preferiblemente de 25 a 100 µm de espesor.

El polímero de la invención es preferiblemente un componente significativo de las películas de la invención, tal como al menos 50% en peso de las mismas. Las películas de la invención pueden ser de una sola capa o de múltiples capas. El polímero de la invención puede formar parte de una o más capas de una película de múltiples capas.

Las películas de la invención tienen propiedades ventajosas, en particular en términos de un módulo de elasticidad alto y resistencia al desgarro. Los valores de módulo elástico en dirección de la máquina (MD) son preferiblemente de 700 MPa o más. Los valores en dirección transversal (TD) son 1200 MPa o más.

Los valores de resistencia al desgarro pueden ser de 300 N/mm o más en la TD. Estas propiedades de polímero pueden medirse en películas de 40 micras de espesor que se componen de los polímeros de la invención.

Las propiedades reológicas mejoradas de las películas reivindicadas pueden observarse en la fabricación de películas. Las películas de la invención pueden tener una velocidad de despegue de más de 25 m/min, preferiblemente de al menos 40 m/min, más preferiblemente de al menos 45 m/min, todavía más preferiblemente de al menos 50 m/min.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y figuras.

La figura 1 representa la proporción de $F_{max}/\lambda_l$ de diferentes ejemplos de la invención.
La figura 2 es un gráfico de la viscosidad compleja versus el módulo complejo de los ejemplos de la invención y la referencia comercial FS1560.
La figura 3 es un gráfico de extrusión de película - presión de material fundido versus temperatura de material fundido.
La figura 4 muestra la velocidad máxima de despegue para grados de la invención versus los ejemplos comparativos.

Ensayos analíticos

Velocidad de flujo de material fundido

La velocidad de flujo de material fundido (MFR) se determina según ISO 1133 y se indica en g/10 min. La MFR es una indicación de la viscosidad de material fundido del polímero. La MFR se determina a 190°C para PE. La carga bajo la cual se determina la velocidad de flujo de material fundido se indica habitualmente como un subíndice; por ejemplo, $MFR_2$ se mide bajo una carga de 2.16 kg (condición D), $MFR_5$ se mide bajo una carga de 5 kg (condición T) o $MFR_{21}$ se mide bajo una carga de 21.6 kg (condición G).

La cantidad de FRR (proporción de velocidad de flujo) es una indicación de la distribución de peso molecular y denota la proporción de velocidad de flujo a diferentes cargas. Por lo tanto, $FRR_{21/2}$ denota el valor de $MFR_{21}/MFR_2$.

Densidad

La densidad del polímero fue medida según ISO 1183 / 1872-2B.

Para el propósito de esta invención, la densidad de la mezcla puede calcularse a partir de las densidades de los componentes de acuerdo con:

$$\rho_b = \sum_i w_i \cdot \rho_i$$

donde $\rho_b$ es la densidad de la mezcla,

$w_i$ es la fracción de peso de componente "i" en la mezcla y

$\rho_i$ es la densidad del componente "i".

Peso molecular

$M_w$, $M_n$ y MWD un se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de acuerdo con el siguiente método:

el peso molecular promedio de peso $M_w$ y la distribución de peso molecular (MWD = $M_w/M_n$ en la cual $M_n$ es el peso molecular promedio de número y $M_w$ es el peso molecular promedio de peso) se mide según ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99. Fue usado un instrumento Waters GPCV2000, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro online con columnas 2 x GMHXL-HT y 1x G7000HXL-HT de TSK-gel de Tosoh Bioscience y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-di ter-butil-4-metil-fenol) como solvente a 140 °C y una velocidad de flujo constante de 1 mL/min. 209.5 mL de solución de muestra fueron inyectados por análisis. El conjunto de columna fue calibrado usando calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con al menos 15 estándares de poliestireno (PS) de MWD estrecha en el intervalo de 1 kg/mol a 12 000 kg/mol. Se usaron las constantes de Mark Houwink tal como se dan en ASTM D 6474-99. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 0.5 - 4.0 mg de polímero en 4 mL (at 140 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) y manteniendo por máximo 3 horas a una temperatura máxima de 160 °C sacudiendo suavemente de manera continua antes de llevar la muestra al instrumento de GPC.

Tal como se conocen la técnica, el peso molecular promedio de peso de una mezcla puede calcularse si los pesos moleculares de sus componentes se conocen de acuerdo con:

$$Mw_b = \sum_i w_i \cdot Mw_i$$

donde $Mw_b$ es el peso molecular promedio de peso de la mezcla,

$w_i$ es la fracción de peso del componente "i" en la mezcla y

$Mw_i$ es el peso molecular promedio de peso del componente "i".

El peso molecular promedio de número puede calcularse usando la regla de mezclado bien conocida:

$$\frac{1}{Mn_b} = \sum_i \frac{w_i}{Mn_i}$$

en la cual $Mn_b$ es el peso molecular promedio de peso de la mezcla,

$w_i$ es la fracción de peso del componente "i" en la mezcla y

$Mn_i$ es el peso molecular promedio de peso del componente "i".

Reología

Los parámetros reológicos tales como el índice de adelgazamiento de cizalladura SHI y la viscosidad se determinan usando un reómetro, preferiblemente un reómetro Anton Paar Physica MCR 501 en muestras moldeadas por compresión bajo una atmósfera de nitrógeno a 190 °C usando placas con un diámetro de 25 mm y una geometría de placa con una brecha de 1.3 mm según ASTM 1440-95. Los experimentos oscilatorios de cizalladura fueron hechos dentro del intervalo de viscosidad lineal de esfuerzo a frecuencias de 0.05 a 300 rad/s (ISO 6721-1). Fueron hechos cinco puntos de medición por década. El método se describe detalladamente en la publicación WO 00/22040.

Los valores de módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G") módulo complejo (G*) y viscosidad compleja (η*) fueron obtenidos como una función de la frecuencia (ω). $\eta_{100}$ se usa como una abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 100 rad/s.

Primer momento del espectro de relajación - $\lambda_I$

La determinación del espectro de tiempo de relajación discreto a partir de los datos del módulo de almacenamiento y de pérdida (G', G" (ω)) fue hecha mediante el uso de IRIS Rheo Hub 2008. Los datos viscoelásticos lineales (G', G" (ω)) fueron obtenidos mediante mediciones de barrido de secuencia realizadas a 190 °C en un Anton Paar MCR 501 acoplado con placas paralelas de 25 mm aplicando una brecha de 1.3 mm y un esfuerzo dentro del régimen escolástico lineal. Los principios de cálculo su paciente es que se usaron para la determinación del espectro de relajación discreta se describen en otro lugar [1].

IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro de tiempo de relajación como una suma de modos N Maxwell

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i . e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

en la cual $g_i$ y $\lambda_i$ son parámetros del material y $G_e$ es el módulo de equilibrio.

La elección de la cantidad máxima de modos, N usada para la determinación del espectro de relajación discreto, fue hecha usando la opción "óptima" de IRIS

RheoHub 2008. El módulo de equilibrio $G_e$ fue establecido en cero.

El llamado primer momento del espectro de relajación $\lambda_I$ puede describirse según la referencia [2] como:

$$\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G_N^0} \qquad [s]$$

En la cual, $\eta_0$ son valores de $G_N^0$ que se toman de la tabla de "Constantes Reológicas"recuperada por IRIS RheoHub 2008, después de calcular los espectro de relajación, usando el procedimiento descrito antes.

Referencias:

1. Baumgärtel M, Winter HH, "Determination de the discrete relaxation y retardation time spectra from Dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).

2. Structure and Rheology of Molten Polymers, John Dealy & Ronald G. Larson, Hanser 2006, pp 119.

Índice de adelgazamiento de cizalladura (SHI), el cual se correlaciona con MWD y es independiente de $M_w$, fue calculado de acuerdo con Heino ("Rheological characterization de polyethylene fractions" [Caracterización reológica

de fracciones de polietileno] Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11ª (1992), 1, 360-362, y "The influence de molecular structure on some rheological properties de polyethylene" [La influencia de estructura molecular en algunas propiedades reológicas de polietileno], Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions de the Nordic Rheology Society, 1995.).

El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades complejas a valores dados del módulo complejo y calculando la proporción de las dos viscosidades. Por ejemplo, usando los valores del módulo complejo de 2.7 kPa y 210 kPa, luego $\eta^*_{2.7kPa}$ y $\eta^*_{210kpa}$ se obtienen a un valor constante de módulo complejo de 2.7 kPa y 210 kPa, respectivamente. El índice de adelgazamiento de cizalladura $SHI_{2.7/210}$ se define luego como la proporción de las dos viscosidades $\eta^*_{2.7}$ y $\eta^*_{210}$, es decir $\eta_{2.7}/\eta_{210}$.

No siempre es práctico medir directamente la viscosidad compleja a un valor bajo de la frecuencia. El valor puede extrapolarse realizando las mediciones hacia abajo a la frecuencia de 0.126 rad/s, dibujando el gráfico de viscosidad compleja versus frecuencia en una escala logarítmica, dibujando una línea perfectamente adaptada por los cinco puntos correspondientes a los valores más bajos de la frecuencia y leyendo el valor de viscosidad desde esta línea.

Ensayos de rheotens para $F_{max}$ (fuerza máxima)

La conducta de endurecimiento por esfuerzo se determina mediante el método que se describe en el artículo "Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts" [Curvas maestras de rheotens y aptitud para el estirado de polímeros fundidos], M. H. Wagner, Polymer Engineering and Sience, Vol. 36, páginas 925 a 935. El contenido del documento se incluye por referencia. La conducta de endurecimiento por esfuerzo de polímeros se analiza mediante el aparato de Rheotens (producto de Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Buchen, Alemania) en el cual una para fundida es alargada estirándola hacia abajo con una aceleración definida. Se registra la fuerza de arrastre F dependiendo de la velocidad de estiramiento v. el procedimiento de ensayo se realiza en una cámara climatizada estándar con temperatura ambiente controlada de 23 °C y 30 bares. El aparato de Rheotens (1) se combina con un extrusor/bomba de material fundido (3) para alimentar continuamente la hebra de material fundido (2). La temperatura de extrusión es de 200 °C; se usa un dado capilar con un diámetro de 2 mm y una longitud de 6 mm. La longitud de resistencia entre el dado capilar y las ruedas del Rheotens es de 80 mm. Al inicio del experimento, la velocidad de despegue de las ruedas de Rheotens fue ajustada a la velocidad de la hebra de polímero extrudido (fuerza de tracción cero): luego, el experimento fue iniciado incrementando lentamente la velocidad de despegue de las ruedas de Rheotens hasta que el filamento polimérico se rompe. La aceleración de las ruedas fue suficientemente pequeña para que la fuerza de tracción se midiera en condiciones casi estacionarias. La aceleración de la hebra de material fundido (2) estirada es de 120 $mm/s^2$. El Rheotens fue operado en combinación con el programa de ordenador EXTENS. Este es un programa de adquisición de datos en tiempo real que muestra y almacena los datos medidos de fuerza de tracción y velocidad de estiramiento.

Contenido de comonómero (RMN):

El contenido de comonómero fue determinado usando RMN $^{13}C$. Los espectros de RMN $^{13}C$ fueron registrados en un espectrómetro Bruker de 400 MHz a 130 °C de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno /benceno-d6 (90/10 p/p).

Calorímetro de barrido diferencial (DSC)

La temperatura de fusión (Tm) y la temperatura de cristalización (Tcr) fueron medidas con un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en muestras de 360.5 mg. Fueron obtenidas curvas tanto de cristalización como de fusión durante barridos de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min entre -10 - 200°C. Las temperaturas de fusión y de cristalización se tomaron como los picos de endotermas y exotermas, respectivamente.

Velocidad de transmisión de vapor de agua de película (WVTR):

Método 1 (para valores grandes de WVTR):

La velocidad de transmisión de vapor de agua fue medida usando un sistema de análisis de permeación de vapor de agua Permatran - W 100K, que se encuentra comercialmente disponible en Modern Controls, Inc. (MOCON).

Turbiedad ASTM D1003

La turbiedad fue determinada, tal como se mide para la apariencia óptica, de acuerdo con ASTM D 1003-92 (turbiedad), en un espécimen de películas soplada con un espesor de 40 µm.

Brillo ASTM D2457

El brillo fue determinado en especímenes de película soplada con un espesor de 40 µm según ISO 2813 (ASTM D2457) a un ángulo de 20°

Claridad/transparencia

La transparencia y claridad fueron determinadas de acuerdo con ASTM D1003-00 en películas sopladas de 40 µm de espesor, que fueron producidas de una línea de película soplada monocapa con una temperatura de fusión de 225°C.

Resistencia al desgarre (determinada como desgarre de Elmendorf (N)).

Resistencia al desgarre se mide usando el método de ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarre a través de un espécimen de la película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por la gravedad a través de un arco desgarrando el espécimen a partir de una hendidura pre-cortada. El espécimen se fija en un lado por el péndulo y por el otro lado mediante una prensa estacionaria. La resistencia al desgarre es la fuerza requerida para desgarrar el espécimen.

Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad (0.05-0.25%) se mide de acuerdo con ISO 527-3 en muestras de película preparadas tal como se describe bajo el subtítulo de preparación de muestras de película y en las tablas, con un espesor de película tal como se indica para cada ensayo más adelante en las tablas 1 y 2 a una velocidad de cabeza cruzada de 1 mm/min.

La velocidad de ensayo fue cambiada después de una deformación de 0,25 %.

El tipo de espécimen según ISO 527-3: franjas con una anchura de 15 mm y longitud: 200 mm

Ejemplo 1: Preparación del complejo:

87 kg de tolueno fueron adicionados al reactor. Luego, también se adicionaron 45.5 kg de Bomag A en heptano en el reactor. Luego se introdujeron 161 kg de 2-etil-1-hexanol al 99.8 % en el reactor a una velocidad de flujo de 24-40 kg/h. La proporción molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue de 1:1.83.

Preparación del componente catalizador sólido:

275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, que tiene un tamaño promedio de partícula de 20 micras) activo a 600°C en nitrógeno fueron cargados en un reactor de preparación de catalizador. Luego, 411 kg de EADC de 20 % (2.0 mmol/g de sílice) disueltos en 555 y litros de pentano se adicionaron en el reactor a temperatura ambiente durante una hora. Luego se incrementó la temperatura a 35 °C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice fue secada a 50 °C durante 8.5 horas. Luego se adicionaron 655 kg del complejo preparado tal como se ha descrito antes (2 mmol de Mg/g de sílice) a 23°C durante 10 minutos. Se adicionaron 86 kg de pentano en el reactor a 22 °C durante 10 minutos. La suspensión fue agitada durante 8 horas a 50 °C. Finalmente, se adicionaron 52 kg de $TiCl_4$ durante 0.5 horas a 45°C. La suspensión fue agitada a 40 °C durante cinco horas. Luego se secó el catalizador purgando con nitrógeno.

Ejemplo 1: Polimerizacion:

Fueron preparados polímeros de película de HDPE con el catalizador descrito antes. Fueron producidos lotes de película de HDPE trimodal en un tren reactor que consistía en un re-polimerizador, bucle, GPR1 y GPR2, y objetivo de referencia bimodal sin GPR2. Las condiciones de operación se resumen más adelante.

La prepolimerización fue una operación convencional de un sistema de alimentación de lodo con catalizador seco y proporciona alrededor de 2% en peso del polímero total.

El reactor de bucle proporciona un homopolímero de etileno con una MFR2 objetivo de 350 a 400 g/10 min. El ajuste de MFR se hace adicionando hidrógeno como se conoce. Este componente es normalmente 43 a 53 % en peso del polímero.

GPR1 proporciona un componente de copolímero de alto HMW con $C_4$ como un comonómero. Proporciona alrededor de 35 a 45 % de la totalidad del polímero.

GPR2 es el copolímero de UHMW ($C_4$ como un comonómero), y se produce en la ausencia de hidrógeno. Esto proporciona alrededor de 5 a 15 % en peso del polímero. Las condiciones de procedimiento y las propiedades finales del polímero se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

| Lote | CE1 | E1 | E2 | E3 |
|---|---|---|---|---|
| objetivo | Bimodal | Trimodal | Trimodal | Trimodal |
| A1 -PREPOLi | | | | |
| corte % en peso | 2,7 | 2,3 | 2,3 | 2,5 |
| A2 - BUCLE | | | | |
| corte % en peso | 53,0 | 46,5 | 42,6 | 47,4 |
| A2 MFR2 g/10min | 350 | 402 | 359 | 367 |
| A3 -GPR1 | | | | |
| corte % en peso | 44,3 | 37,5 | 39,2 | 44,5 |
| A3 $MFR_5$ g/10min | 0,8 | 0,7 | 4,8 | 4,3 |
| A3 densidad $kg/m^3$ | 955,6 | 956,1 | 956,3 | 955,9 |
| B3 -GPR2 | | | | |
| corte % en peso | | 13,7 | 15,9 | 5,5 |
| PROPIEDADES FINALES pellas | | | | |
| MFR5 Final g/10min | 0,7 | 0,1 | 0,8 | 0,7 |
| MFR21 Final g/10min | 21,0 | 3,7 | 18,0 | 17,0 |
| FRR21/5 Final | 30,4 | 30,8 | 23,7 | 24,3 |
| Densidad $kg/m^3$ | 957,4 | 954,4 | 955,7 | 954,7 |

Propiedades de polímero:

Los resultados de caracterización de los lotes evaluados y un grado de referencia comercial FS1560 (=CE2) se resumen en la tabla 2.

Tabla 2.

| | | CE1 | E1 | E2 | E3 | CE2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | bimodal | trimodal | trimodal | trimodal | bimodal |
| Densidad | $kg/m^3$ | 957 | 954 | 956 | 955 | 956 |
| MFR2 | g/10 min | 0,16 | 0,02 | 0,16 | 0,12 | 0,06 |
| MFR5 | g/10 min | 0,69 | 0,12 | 0,76 | 0,7 | 0,3 |
| MFR21 | g/10 min | 21 | 3,7 | 18 | 17 | 6 |
| FRR 21/5 | | 30,4 | 30,8 | 23,7 | 24,3 | 20 |
| FRR 5/2 | | 4,3 | 6,0 | 4,8 | 5,8 | 5,0 |
| FRR 21/2 | | 131 | 185 | 113 | 142 | 100 |
| $M_n$ | kg/mol | 8 | 8 | 9 | 8 | 6 |
| $M_w$ | kg/mol | 141 | 196 | 175 | 174 | 238 |
| MWD | | 17,4 | 25,1 | 18,8 | 21 | 40,4 |
| $T_m$ | °C | 132 | 134 | 131,8 | 131,4 | 132,5 |
| Eta (0.05 rad/s) | | 63000 | 235000 | 80000 | 88000 | |
| Eta (300 rad/s) | | 860 | 1380 | 870 | 900 | |
| SHI (5/300) | | 88 | 112 | 112 | 119 | |
| tan-delta (0.05 rad/s) | | 2,36 | 1,37 | 1,38 | 1,36 | |
| tan-delta (300 rad/s) | | 0,46 | 0,34 | 0,53 | 0,52 | |
| $F_{max}$ (rheotens) | cN | 24,6 | 46,2 | 23,3 | 26,6 | |
| $\lambda_I$ | S | 0,28 | 1,39 | 0,591 | 0,634 | |
| $F_{max}/\lambda_I$ | cN/s | 87,9 | 33,2 | 39,4 | 42,0 | |

La proporción de $F_{max}/\lambda_I$ se ilustra en la figura 1. La relación entre viscosidad compleja versus módulo complejo se muestra en la figura 2. La figura 1 muestra una marcada diferencia entre el lote bimodal y el lote trimodal en términos de proporción de $F_{max}/\lambda_I$.

Procesamiento de películas

Todas las resinas fueron sopladas para obtener un espesor de película de 40 µm a una BUR de 1:4 en una línea de W&H 70. La procesabilidad de los lotes evaluados se resume en la tabla 3. La figura 3 ilustra la temperatura de

fusión y presión del cabezal durante la extrusión de la película y figura 4 muestra la máxima velocidad de despegue. Si se compara CE1 (bimodal) con lotes trimodales similares (E2 y E3), se midieron una temperatura de material fundido y una presión de material fundido ligeramente disminuidas para lotes trimodales, lo cual indica una mejor procesabilidad. La figura 4 muestra mejoramiento significativo en velocidad máxima de despegue de lotes trimodales en comparación con referencias bimodales (CE1 y CE2, FS1560). Estos resultados confirman la mejor procesabilidad de lotes trimodales en comparación con sus contrapartes bimodales.

Tabla 3

| | | CE1 | E1 | E2 | E3 | CE2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | bimodal | trimodal | trimodal | trimodal | bimodal |
| Veñocidad Max de despegue | m/min | 40 | 55 | 55 | 50 | 25 |
| Espesor de película a máxima velocidad de despegue | mm | 18-20 | 20 | 20 | - | 30 |
| Presión at 80 kg/h | bar | 250 | 390 | 235 | 245 | 326 |
| Temperatura a 80 kg/h | °C | 227 | 234 | 225 | 226 | 231 |
| Max output | kg/h | 120 | * | 120 | 120 | 120 |
| Presión a max rendimiento | bar | 294 | - | 278 | 231 | 370 |
| Temperatura a max rendimiento | °C | 225 | - | 226 | 226 | 233 |
| *Presión demasiada alta para ensayo de máx. rendimiento | | | | | | |

Propiedades de la película

Las propiedades medidas de la película se resumen en la tabla 4. Como puede verse, fueron medidas propiedades de películas similares para lotes bimodales y trimodales.

Tabla 4. Propiedades de películas

| | | **CE1** | **E2** | **E3** | **CE2** |
|---|---|---|---|---|---|
| | | bimodal | trimodal | trimodal | bimodal |
| Resistencia al desgarro de Elmendorf MD | N/mm | 4,65 | 4,02 | 4,91 | 5,24 |
| Resistencia al desgarro de Elmendorf TD | N/mm | 355 | 429 | 397 | 367 |
| Brillo en 20° | % | 1,4 | 1,7 | 2 | 1,5 |
| Brillo fuera de 20° | % | 1,3 | 1,6 | 1,8 | 1,5 |
| Transparencia | % | 94,8 | 94,5 | 94,2 | 94,4 |
| Turbiedad | % | 87,5 | 82,2 | 80 | 87,9 |
| Claridad | % | 8,3 | 10,7 | 11,7 | 7,5 |
| WVTR | $g/m^2/24h$ | 1,14 | 1,14 | 1,24 | 1,34 |

Este trabajo demuestra que el diseño de polímero trimodal da lugar a una proporción baja de $F_{max}/\lambda_l$ la cual se refleja de manera consecuente como un comportamiento de soplado de película mejorado con un diseño similar de polímero bimodal. Especialmente fue afectada positivamente la velocidad de despegue durante el soplado de la película. La procesabilidad mejorada fue lograda sin efecto negativo en las propiedades finales de la película.

**REIVINDICACIONES**

1. Un copolímero multimodal de etileno con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno.

2. Un copolímero multimodal de etileno tal como se reivindica en la reivindicación 1 con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso el Mw del componente (I) es más bajo que el del componente (II) y el Mw del componente (II) es más bajo que el del componente (III).

3. Un copolímero multimodal de etileno tal como se reivindica en la reivindicación 1 o 2 con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; dicho copolímero de etileno que comprende al menos tres componentes

(I) un etileno y opcionalmente al menos un componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que tiene 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y opcionalmente al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso la $MFR_2$ de componente (I) es más alta que la del componente (II) y la $MFR_2$ del componente (II) es más alta que la del (III).

4. Un copolímero multimodal de etileno tal como se reivindica en la reivindicación 1 con una densidad de al menos 940 kg/m$^3$ que tiene una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s; y dicho copolímero de etileno comprende al menos tres componentes

(I) un componente de homopolímero de etileno que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) un etileno y al menos un segundo componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) un etileno y al menos un tercer componente de comonómero de alfa olefina de C3-20 que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno;

en cuyo caso la Mw del componente (I) es más baja que la del componente (II) y la Mw del componente (II) es más baja que la del componente (III).

5. Un copolímero tal como se reivindica en la reivindicación 1 a 4 que tiene una $MFR_5$ de 0.6 a 2 g/10min.

6. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que tiene (I) un componente de homopolímero, (II) un copolímero componente y (III) un copolímero componente.

7. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que tiene una relación Mw/Mn de 10-30.

8. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual los componentes (I) a (III) son mezclados in situ.

9. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que tiene una densidad 954 a 965 $kg/m^3$.

10. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente preparados usando un catalizador de Ziegler Natta.

11. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que tiene un $SHI_{5/300}$ de 100 a 150.

12. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente que tiene una relación $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 50, preferiblemente 20 a 45.

13. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual el componente (III) forma menos de 10 % en peso del polímero.

14. Un copolímero tal como se reivindica en cualquier reivindicación precedente en el cual la $MFR_5$ del componente (I) es más alta que la del componente (II) y en el cual la $MFR_5$ del componente (II) es más alta que la del componente (III); y/o la $MFR_{21}$ del componente (I) es más alta que la del componente (II) y la $MFR_{21}$ del componente (II) es más alta que la del componente (III).

15. Un copolímero tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que es trimodal.

16. Un procedimiento para la preparación de un copolímero multimodal de etileno tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 el cual comprende:

(I) polimerizar etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una primera etapa en la presencia de un catalizador para formar un primer componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno;
(II) polimerizar etileno y opcionalmente al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una segunda etapa en la presencia del mismo catalizador para formar un segundo componente que forma 30 a 60 % en peso de dicho copolímero de etileno; y
(III) polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa olefina de C3-20 en una tercera etapa en la presencia de del mismo catalizador para formar un tercer componente que forma 3 a 20 % en peso de dicho copolímero de etileno; y

en cuyo caso dicho copolímero multimodal de etileno tiene una densidad de al menos 940 $kg/m^3$, una $MFR_{21}$ en el intervalo de 1 a 30 g/10min y una proporción de $F_{max}/\lambda_I$ de menos de 60 cN/s.

17. Una película o una fibra que comprenden un copolímero multimodal de etileno tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

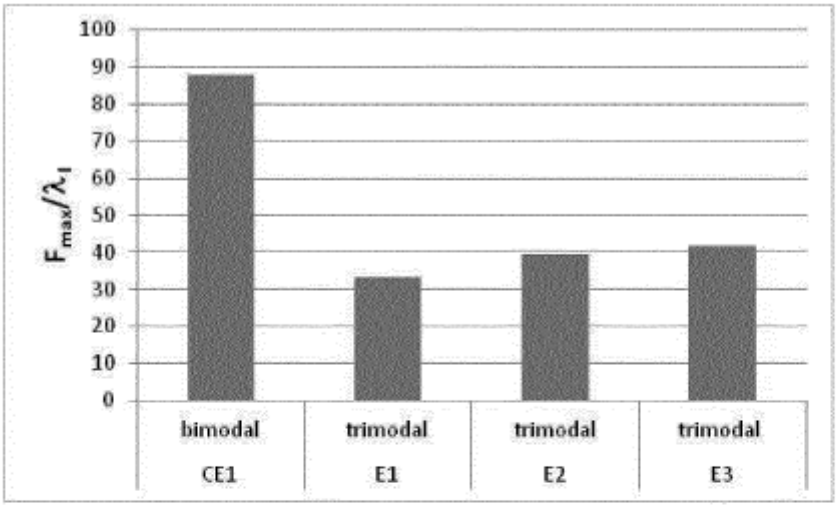


**Figura 1.** Proporción de $F_{max}/\lambda_1$ de diferentes ejemplos

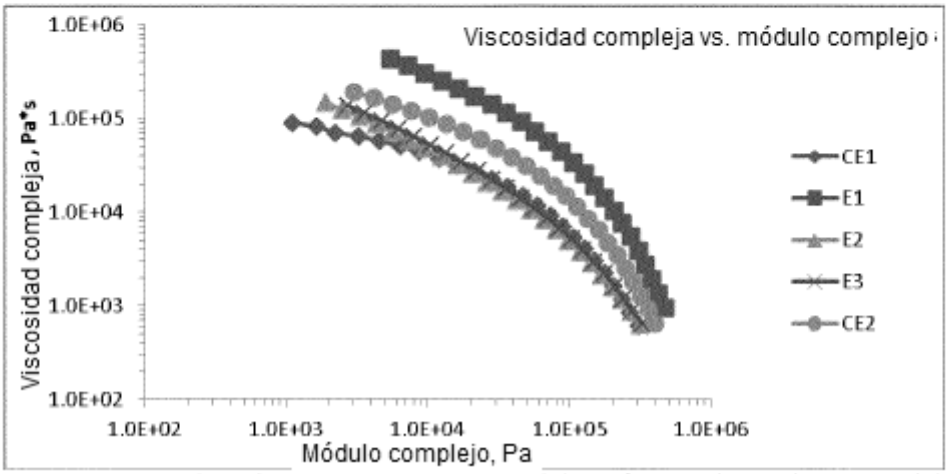


**Figura 2**. Viscosidad compleja vs módulo complejo de ejemplos y referencia comercial FS1560

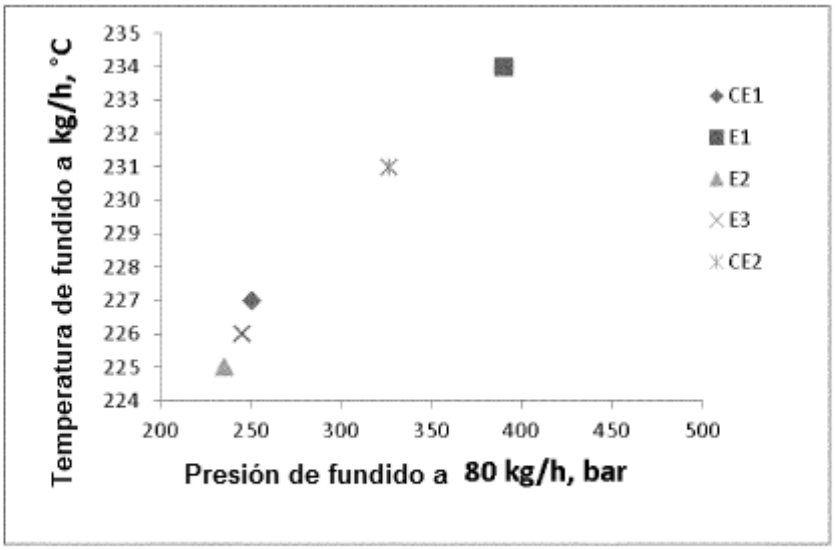


**Figura 3.** Extrusión de película - presión de material fundido vs temperatura de material fundido

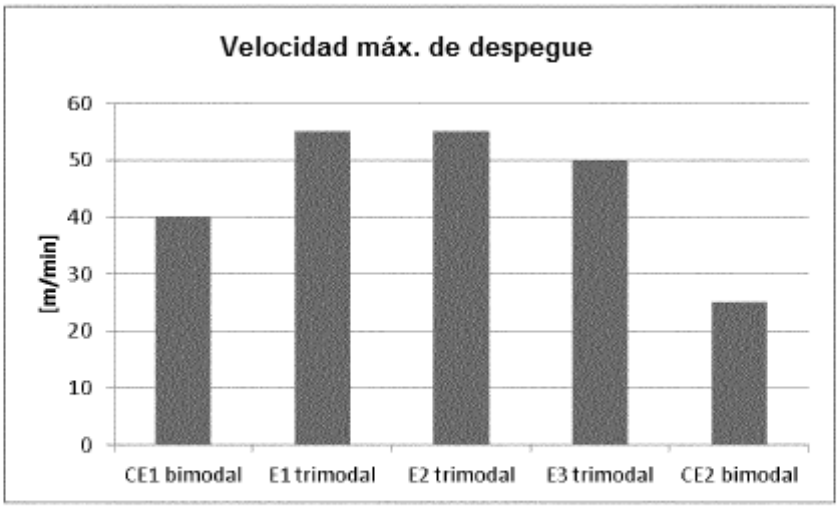


**Figura 4. Velocidad máxima de despegue**