

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 602**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2016 E 16382095 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3214115**

54 Título: **Composición de polietileno, método para fabricar la misma, y películas fabricadas a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEN DOEDLER, CORNELIS FJ;
NIETO, JESÚS y
GEMOETS, FREDERIK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 602 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

Composición de polietileno, método para fabricar la misma, y películas fabricadas a partir de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de polietileno lineal de baja densidad, a un método para fabricar la composición, y a películas fabricadas a partir de la misma.

Antecedentes de la invención

10 El uso de composiciones de polietileno, tales como polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), en la fabricación de películas es en general conocido. Para producir dichas composiciones de polietileno puede emplearse cualquier método convencional, tal como un procedimiento en fase gaseosa, un procedimiento en suspensión, o un procedimiento en disolución. Además, para producir dichas películas puede emplearse cualquier procedimiento convencional de formación de películas, tal como un procedimiento de extrusión de películas por soplado.

15 Para producir dichas composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de producción de películas se han empleado varias técnicas de polimerización usando diferentes sistemas catalíticos. Las composiciones de polietileno actualmente disponibles no reúnen todas las propiedades deseadas de las películas, aunque proporcionan beneficios adicionales de costes.

A pesar de los esfuerzos de investigación para desarrollar composiciones de polietileno adecuadas para aplicaciones de producción de películas, aún existe la necesidad de una composición de polietileno lineal de baja densidad de menor coste que tenga mejores propiedades.

Sumario de la invención

20 La presente descripción proporciona una composición de polietileno lineal de baja densidad, un método para fabricar la composición, películas fabricadas a partir de la misma, y métodos para fabricar las películas. En una realización, la presente descripción proporciona composiciones de polietileno lineal de baja densidad las cuales exhiben cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C de igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I_2 , medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I_{10}/I_2 , en el intervalo de 7,0 a 8,0.

30 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además una capa de película que comprende una composición de polietileno lineal de baja densidad la cual exhibe cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I_2 , medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I_{10}/I_2 , en el intervalo de 7,0 a 8,0.

35 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además un método para producir una película que comprende: (a) extruir por soplado una composición de polietileno lineal de baja densidad la cual exhibe cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I_2 , medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I_{10}/I_2 , en el intervalo de 7,0 a 8,0.

40 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la resina de polietileno lineal de baja densidad exhibe además una densidad (medida según la norma ASTM D792) de 0,914 a 0,920 g/cm².

45 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que el polietileno lineal de baja densidad comprende unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de uno o más comonómeros de tipo alfa-olefinas.

En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que el comonómero es 1-hexeno.

50 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que el comonómero es 1-octeno.

En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones

precedentes, excepto que el comonomero es 1-buteno.

5 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal de baja densidad se produce mediante un procedimiento en fase de disolución que utiliza un reactor.

En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la composición de polietileno lineal de baja densidad se produce en un reactor de polimerización en disolución de un único bucle en presencia de hexeno.

10 En una realización alternativa, la presente descripción proporciona además composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, excepto que la capa de película comprende la composición de polietileno lineal de baja densidad y un polietileno de baja densidad.

Breve descripción de los dibujos

15 Con el fin de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma que es ejemplar; sin embargo, se entiende que esta invención no está limitada a las precisas disposiciones e instrumentaciones mostradas.

La Fig. 1 es un gráfico que ilustra los resultados CEF (masa eluida (dW₇/dT frente a la temperatura) para cada uno de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y el Ejemplo Inventivo 1.

Descripción detallada de la invención

20 La presente descripción proporciona composiciones de polietileno lineal de baja densidad, películas y un método para fabricar las mismas. Las composiciones de polietileno lineal de baja densidad, según la presente descripción, exhiben cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I₂, medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I₁₀/I₂, en el intervalo de 7,0 a 8,0.

25 Las capas de películas, según la presente descripción, comprenden una composición de polietileno lineal de baja densidad la cual exhibe cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I₂, medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I₁₀/I₂, en el intervalo de 7,0 a 8,0. Las capas de películas, según la presente descripción, pueden comprender la composición de polietileno lineal de baja densidad y un polietileno de baja densidad. Las capas de películas pueden comprender de menos que 50 por ciento en peso de un polietileno de baja densidad, por ejemplo, de 5 a 45 por ciento en peso, o de 5 a 35 por ciento en peso, o de 15 a 35 por ciento en peso.

Polietileno lineal de baja densidad

35 La composición de polietileno lineal de baja densidad la cual exhibe cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I₂, medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I₁₀/I₂, en el intervalo de 7,0 a 8,0.

40 El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) comprende un copolímero de etileno/α-olefina que comprende: (a) menos que o igual a 100 por ciento, por ejemplo, al menos 70 por ciento, o al menos 80 por ciento, o al menos 90 por ciento, en peso de las unidades derivadas de etileno; y (b) menos que 30 por ciento, por ejemplo, menos que 25 por ciento, o menos que 20 por ciento, o menos que 10 por ciento, en peso de unidades derivadas de uno o más comonomeros tipo α-olefinas. La expresión "copolímero de etileno/α-olefina" se refiere a un polímero que contiene más que 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos otro comonomero.

45 Los comonomeros de tipo α-olefinas típicamente no tienen más que 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonomeros de tipo α-olefinas pueden preferiblemente tener 3 a 8 átomos de carbono, y más preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono. Comonomeros ilustrativos de tipo α-olefinas incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonomeros de tipo α-olefinas pueden, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, o alternativamente, del grupo que consiste en 1-buteno y 1-hexeno. En una realización, la resina de polietileno lineal de baja densidad no comprende ninguna unidad derivada de 1-octeno.

50 El LLDPE tiene una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales, por ejemplo, el LLDPE tiene una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 85% de las fracciones CEF totales, o

alternativamente, el LLDPE tiene una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 90% de las fracciones CEF totales.

5 El LLDPE tiene un índice de fluidez de la masa fundida, I_2 , medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 min. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,8 a 1,5 g/10 min están incluidos y descritos en la presente memoria; por ejemplo, el I_2 puede variar de un límite inferior de 0,8, 1,0, 1,2 o 1,4 g/10 min a un límite superior de 0,9, 1,1, 1,3 o 1,5 g/10 min. Por ejemplo, el I_2 puede ser de 0,8 a 1,5 g/10 min, o alternativamente, de 0,9 a 1,2 g/10 min, o alternativamente, de 1,0 a 1,5 g/10 min.

10 El LLDPE se caracteriza por tener una relación de viscosidad a cizalladura cero (ZSVR) en el intervalo de 1,2 a 5. Todos los valores individuales y subintervalos están descritos e incluidos en la presente memoria; por ejemplo, la ZSVR puede variar de un límite inferior de 1,2, 2,2, 3,2 o 4,2 a un límite superior de 1,5, 2,6, 3,5, 4,4 o 5. Por ejemplo, la ZSVR puede variar de 1,2 a 5, o alternativamente, de 1,5 a 4, o alternativamente, de 1,2 a 3,1, o alternativamente, de 3 a 5, o alternativamente, de 2 a 4.

15 El LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,914 a 0,920 g/cm³. Todos los valores individuales y subintervalos de 0,914 a 0,920 g/cm³ están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,914, 0,916, 0,918 g/cm³ a un límite superior de 0,920, 0,917, o 0,915 g/cm³. Por ejemplo, la densidad puede variar de 0,914 a 0,920 g/cm³, o alternativamente, de 0,914 a 0,918 g/cm³, o alternativamente, de 0,913 a 0,919 g/cm³, o alternativamente, de 0,918 a 0,920 g/cm³, o alternativamente, de 0,915 a 0,919 g/cm³.

20 El LLDPE tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) en el intervalo de 2,0 a 3,5. Todos los valores individuales y subintervalos de 2,0 a 3,5 están incluidos y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) puede variar de un límite inferior de 2, 2,1, 2,2, 2,4, 2,5, o 2,6 a un límite superior de 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,7, 2,9, 3,2, o 3,5. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) puede ser de 2,0 a 3,5, o alternativamente, de 2,0 a 2,4, o alternativamente, de 2,0 a 2,8, o alternativamente, de 2,8 a 3,5.

25 El LLDPE tiene una distribución de pesos moleculares (M_z/M_n) en el intervalo de 3,5 a 6. Todos los valores individuales y subintervalos de 3,5 a 6 están incluidos y descritos en la presente memoria; por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_z/M_n) puede ser de un límite inferior de 3,5, 3,7, 3,9, 4,5 o 5 a un límite superior de 3,5, 4,0, 4,2, 4,4, 4,7, 5,0, 5,5 o 6,0. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares (M_z/M_n) puede variar de 3,5 a 6, o alternativamente, de 3,5 a 4,8, o alternativamente, de 4,8 a 6, o alternativamente, de 4 a 5, o alternativamente, de 3,5 a 4,5.

30 El LLDPE tiene una distribución de pesos moleculares asimétrica [$(M_w/M_n)/(M_z/M_w)$], es decir $M_w^2/(M_n \cdot M_z)$ en el intervalo de 1,00 a 1,40. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares asimétrica $M_w^2/(M_n \cdot M_z)$ puede ser de un límite inferior de 1,0, 1,05, 1,10, 1,15 o 1,20 a un límite superior de 1,25, 1,30, 1,35, o 1,40. Por ejemplo, la distribución de pesos moleculares asimétrica $M_w^2/(M_n \cdot M_z)$ puede variar de 1,00 a 1,40, o alternativamente, de 1,00 a 1,20, o alternativamente, de 1,20 a 1,40, o alternativamente, de 1,10 a 1,30.

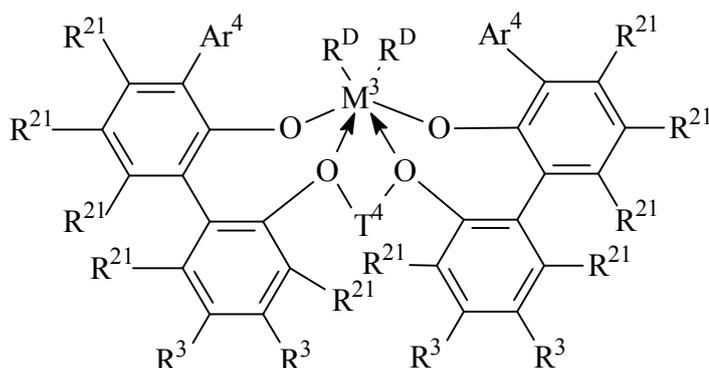
35 El LLDPE tiene una insaturación vinílica de menos que 0,15 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en la cadena macromolecular del LLDPE. Todos los valores individuales de menos que 0,15 grupos vinilo por mil átomos de carbono están incluidos y descritos en la presente memoria. Por ejemplo, el LLDPE puede tener una insaturación vinílica de menos que 0,15 grupos vinilo por mil átomos de carbono, o alternativamente, menos que 0,12 grupos vinilo por mil átomos de carbono, o alternativamente, menos que 0,09 grupos vinilo por mil átomos de carbono, o alternativamente, menos que 0,06 grupos vinilo por mil átomos de carbono.

40 En una realización, el LLDPE comprende menos que o igual a 100 partes, por ejemplo, menos que 10 partes, menos que 8 partes, menos que 5 partes, menos que 4 partes, menos que 1 parte, menos que 0,5 partes, o menos que 0,1 partes, en peso de residuos de complejos metálicos procedentes de un sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente por un millón de partes del LLDPE. Los residuos de complejos metálicos procedentes del sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente en el LLDPE pueden medirse por fluorescencia de rayos X (XRF), la cual se calibra con patrones de referencia. Los gránulos de resina de polímero pueden moldearse por compresión a elevada temperatura en forma de placas, que en un método preferido tienen un espesor de aproximadamente 0,952 cm para la medición por rayos X. A muy bajas concentraciones de complejo metálico, tales como por debajo de 0,1 ppm, el ICP-AES sería un método adecuado para determinar residuos de complejos metálicos presentes en el LLDPE.

55 El LLDPE puede además comprender componentes adicionales tales como uno o más de otros polímeros y/o uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, reforzantes del color, colorantes, lubricantes, cargas tales como TiO₂ o CaCO₃, opacificantes, nucleantes, compuestos auxiliares de procesado, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, compuestos auxiliares de procesado, agentes estabilizantes UV, agentes antiadherentes, agentes deslizantes, agentes de pegajosidad, retardantes del fuego, agentes anti-microbianos, agentes reductores del olor, agentes antifúngicos, y sus combinaciones. El LLDPE puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, basado en el peso del LLDPE que incluye dichos aditivos.

Para producir el LLDPE puede emplearse cualquier procedimiento convencional de reacción de (co)polimerización en disolución en un único reactor. Un método para fabricar el LLDPE descrito en la presente memoria se describe con detalle en la patente de EE.UU. 5.977.251, cuya descripción se incorpora en su totalidad en la presente memoria como referencia.

- 5 En una realización, el LLDPE se prepara mediante un procedimiento de polimerización en disolución en un único reactor, en donde el procedimiento comprende polimerizar etileno y opcionalmente una o más α -olefinas en presencia de un sistema catalítico que comprende un complejo metálico de un ariloxiéter polivalente correspondiente a la fórmula:



- 10 en donde M^3 es Ti, Hf o Zr, preferiblemente Zr;

Ar^4 es independientemente en cada aparición un grupo arilo de C_{9-20} sustituido, en donde los sustituyentes, independientemente en cada aparición, se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo; cicloalquilo; y arilo; y sus derivados halo, trihidrocarbilsilil y halohidrocarbilsilil sustituidos, con la condición de que al menos un sustituyente carezca de coplanaridad con el grupo arilo al que está unido;

- 15 T^4 es independientemente en cada aparición un grupo alquileno, cicloalquileno o cicloalquenileno de C_{2-20} , o uno de sus derivados inertemente sustituidos;

R^{21} es independientemente en cada aparición hidrógeno, un grupo halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o di(hidrocarbilsilil)amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno;

- 20 R^3 es independientemente en cada aparición hidrógeno, halo, hidrocarbilo, trihidrocarbilsililo, trihidrocarbilsililhidrocarbilo, alcoxi o amino de hasta 50 átomos sin contar el hidrógeno, o dos grupos R^3 sobre el mismo anillo de arileno juntos, o un grupo R^3 y un grupo R^{21} sobre el mismo o diferente anillo de arileno juntos, forman un grupo ligando divalente unido al grupo arileno en dos posiciones o unen dos anillos arileno diferentes conjuntamente; y

- 25 R^D es independientemente en cada aparición un grupo halo o un grupo hidrocarbilo o trihidrocarbilsililo de hasta 20 átomos sin contar el hidrógeno, o 2 grupos R^D juntos son un grupo hidrocarbilenilo, hidrocarbadiilo, dieno, o poli(hidrocarbilsilileno).

La composición de interpolímero de etileno/ α -olefina puede producirse mediante una polimerización en disolución según el siguiente procedimiento ilustrativo.

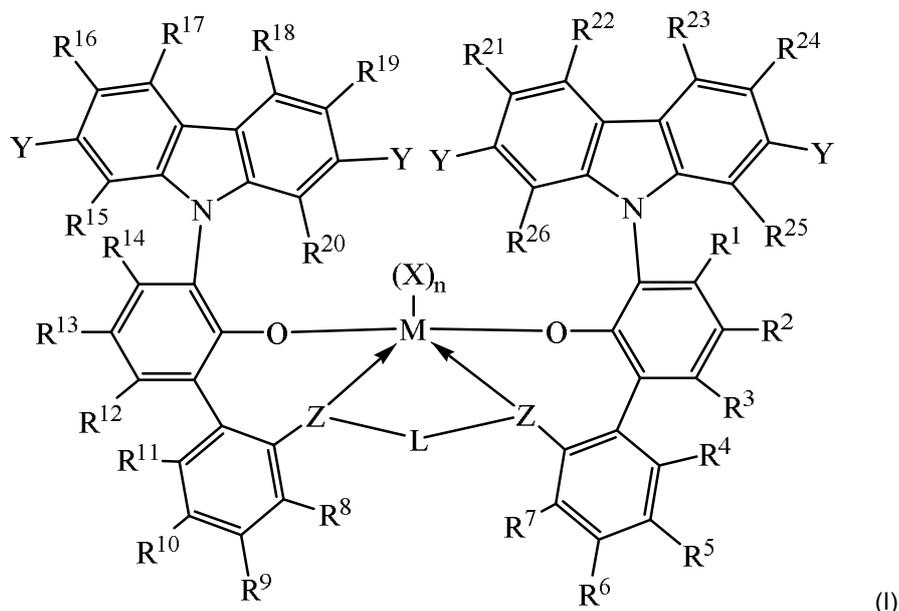
- 30 Todos los materiales (etileno, 1-hexeno) y el disolvente del procedimiento (un disolvente isoparafínico de alta pureza de estrecho intervalo de puntos de ebullición comercialmente disponible con el nombre comercial de ISOPAR E en ExxonMobil Corporation) se purifican con tamices moleculares antes de la introducción en el medio de reacción. El hidrógeno se suministra en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) al reactor se presuriza mediante un compresor mecánico hasta una presión que es superior a la presión del reactor, aproximadamente hasta 51 bar (750 psi). La alimentación del disolvente y del comonómero (1-hexeno) se presuriza mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo hasta una presión que es superior a la presión del reactor, aproximadamente 51 bar (750 psi). Los componentes catalizadores individuales se diluyen manualmente en discontinuo con disolvente purificado (ISOPAR E) hasta concentraciones especificadas del componente y se presurizan hasta una presión que es superior a la presión del reactor, aproximadamente 51 bar (750 psi). Todos los caudales de alimentación de reacción se miden con caudalímetros de masa, independientemente controlados con sistemas automatizados computarizados de control de
- 40 válvulas.

Se controla independientemente la temperatura de la alimentación combinada al reactor de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno en cualquier punto entre $5^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$, y típicamente $40^{\circ}C$, pasando la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero de reciente preparación al

reactor de polimerización se inyecta en el reactor. Los componentes del catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de agujijones de inyección especialmente diseñados sin entrar en contacto antes de entrar en el reactor. La alimentación del componente catalizador primario se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor diana especificado. Los dos componentes cocatalizadores se alimentan sobre la base de relaciones en moles especificadas calculadas respecto al componente catalizador primario. Inmediatamente tras cada punto de nueva inyección (de alimentación o de catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido circulante del reactor de polimerización con elementos estáticos de mezclamiento. El contenido del reactor se circula continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener el ambiente isoterma de reacción a la temperatura especificada. La circulación alrededor de cada bucle del reactor es proporcionada mediante una bomba de tornillo. Cuando la corriente sale del reactor, se pone en contacto con un agente desactivador, por ejemplo, agua, para parar la reacción. Además, en este punto pueden añadirse varios aditivos tales como anti-oxidantes. A continuación, la corriente va a través de otra serie de elementos estáticos de mezclado para dispersar uniformemente el agente desactivador del catalizador y los aditivos.

Tras la adición de los aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores, y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para subir la temperatura de la corriente para prepararla para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de bajo punto de ebullición. A continuación, la corriente entra en un sistema de dos etapas de separación y desvolatilización en el que el polímero se separa del disolvente, hidrógeno, y de los monómeros y comonómeros sin reaccionar. La corriente reciclada se purifica antes de entrar de nuevo en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la formación de pelets bajo agua, se corta en pelets sólidos uniformes, se seca, y se transfiere a una tolva.

En una realización, el LLDPE se prepara mediante un procedimiento de polimerización en un único sistema de reactores de bucle en fase de disolución, en donde el sistema catalizador comprende: (a) uno o más procatalizadores que comprenden a un complejo metal-ligando de fórmula (I) siguiente:



en donde:

M es titanio, zirconio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado formal de oxidación de +2, +3, o +4; y n es un número entero de 0 a 3, y en donde cuando n es 0, X está ausente; y

cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; o dos Xs se toman conjuntamente para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; y X y n se escogen de tal forma que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en conjunto, neutro; y

cada Z es independientemente O, S, N-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), o P-hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); y

L es hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) o heterohidrocarbilenos de (C₃-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena enlazante de 3 a 10 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) (a la cual está enlazado L) y el heterohidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) tiene una parte que comprende una cadena enlazante de 3 a 10 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 3 a 10 átomos de la cadena enlazante de 3 a 10 átomos de carbono del heterohidrocarbilenos de (C₃-C₄₀) es independientemente un

átomo de carbono o un heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀), cada R^P es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀); y cada R^N es hidrocarbilo de (C₁-C₃₀) o está ausente; y

5 R¹⁻²⁶ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀), Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomo de halógeno, átomo de hidrógeno, y cualquiera de sus combinaciones, cada uno de los grupos hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos está independientemente sin sustituir o sustituido con uno o más sustituyentes R^S, cada R^S es
10 independientemente un átomo de halógeno, una sustitución polifluoro, una sustitución perfluoro, alquilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂-, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman conjuntamente para formar un alquileo de (C₁-C₁₈) sin sustituir, en donde cada R es independientemente un alquilo de (C₁-C₁₈) no sustituido;

15 cuando R⁷ es H, entonces R⁸ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno; o cuando R⁸ es H, entonces R⁷ es un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)- o átomo de halógeno;

20 opcionalmente dos o más grupos R de los grupos R¹⁻²⁶ (por ejemplo, de R¹⁻⁷, R⁸⁻¹⁴, R⁸⁻¹¹, R¹⁻³, R⁴⁻⁷, R¹⁵⁻²⁰, R²¹⁻²⁶) pueden combinarse conjuntamente en estructuras de tipo anillo teniendo dichas estructuras de tipo anillo de 3 a 50 átomos en el anillo excluyendo cualquier átomo de hidrógeno; e Y tiene la fórmula -T(R^d)_b y contiene más que cuatro átomos diferentes que el hidrógeno, en donde T se selecciona, independientemente para cada aparición de Y, del grupo que consiste en C, Si, Ge, N, O, S, P o una de sus combinaciones y en donde T está sustituido con
25 sustituyentes R^d, siendo b un número entero de 1 a 3, dependiendo de la valencia de T y R^d, cada R^d es un sustituyente y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, hidrocarbilo de (C₁-C₄₀); heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀); Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R)-, (R^C)₂NC(O)-, átomos de halógeno, y cualquiera de sus combinaciones.

30 Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "hidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" quiere decir un radical hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀)" quiere decir un dirradical hidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, en donde cada radical y dirradical hidrocarburo es independientemente aromático (6 átomos de carbono o más) o no-aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (que incluye mono y policíclico, policíclico condensado y no condensado, que incluyen bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada radical y dirradical hidrocarburo es independientemente el mismo que o diferente de otro radical y dirradical hidrocarburo, respectivamente, y está
35 independientemente sin sustituir o sustituido por uno o más R^S.

Preferiblemente, un hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) es independientemente un alquilo de (C₁-C₄₀), cicloalquilo de (C₃-C₄₀), cicloalquilo de (C₃-C₂₀)-alquileo de (C₁-C₂₀), arilo de (C₆-C₄₀), o arilo de (C₆-C₂₀)-alquileo de (C₁-C₂₀), sin sustituir o sustituidos. Más preferiblemente, cada uno de los grupos hidrocarbilo de (C₁-C₄₀) anteriormente mencionados tiene independientemente un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)), y aún más
40 preferiblemente un máximo de 12 átomos de carbono.

Las expresiones "alquilo de (C₁-C₄₀)" y "alquilo de (C₁-C₁₈)" quieren decir un radical hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada de 1 a 40 átomos de carbono o de 1 a 18 átomos de carbono, respectivamente, que está sin sustituir o sustituido por uno o más R^S. Ejemplos de grupo alquilo de (C₁-C₄₀) sin sustituir son alquilo de (C₁-C₂₀) sin sustituir; alquilo de (C₁-C₁₀) sin sustituir; alquilo de (C₁-C₅) sin sustituir; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-
45 butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo de (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo de (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo de (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo, y alquilo de (C₄₅). El alquilo de (C₄₅) es, por ejemplo, un alquilo de (C₂₇-C₄₀) sustituido por un R^S, el cual es un alquilo de (C₁₈-C₅), respectivamente. Preferiblemente, cada alquilo de (C₁-C₅) es independientemente metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo, o 1,1-dimetiletilo.

50 La expresión "arilo de (C₆-C₄₀)" quiere decir un radical hidrocarburo aromático mono, bi o tricíclico sin sustituir o sustituido (por uno o más R^S) de 6 a 40 átomos de carbono, de los cuales al menos de 6 a 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono, bi o tricíclico comprende 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los anillos 2 o 3 independientemente están condensados o no y al menos uno de los 2 o 3 anillos es aromático. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) sin sustituir son arilo de (C₆-C₂₀) sin sustituir; arilo de (C₆-C₁₈) sin sustituir; 2-alquilo de (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis-alquilo de (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indaceno; hexahidroindaceno; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Ejemplos de arilo de (C₆-C₄₀) sustituido son arilo de (C₆-C₂₀) sustituido; arilo de (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis[alquilo de (C₂₀)]-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.
55

La expresión "cicloalquilo de (C₃-C₄₀)" quiere decir un radical hidrocarburo cíclico saturado de 3 a 40 átomos de

carbono que está sin sustituir o sustituido por uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, alquilo de (C₃-C₁₂)) se definen de manera análoga. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) sin sustituir son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) sin sustituir, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) sin sustituir, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclónonilo, y ciclodecilo. Ejemplos de cicloalquilo de (C₃-C₄₀) sustituido son cicloalquilo de (C₃-C₂₀) sustituido, cicloalquilo de (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentanon-2-ilo, y 1-fluorociclohexilo.

Ejemplos de hidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) son arileno de (C₆-C₄₀) sin sustituir o sustituido, cicloalquileno de (C₃-C₄₀), y alquileno de (C₁-C₄₀) (por ejemplo, alquileno de (C₁-C₂₀)). En algunas realizaciones, los dirradicales están en un mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más átomos de carbono participantes (por ejemplo, los respectivos 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, etc.). Se prefiere un 1,2-, 1,3-, 1,4-, o un alfa,omega-dirradical, y más preferiblemente un 1,2-dirradical. El alfa, omega-dirradical es un dirradical que tiene una separación máxima de la cadena carbonada entre los átomos de carbono del radical. El más preferido es una versión 1,2-dirradical, 1,3-dirradical, o 1,4-dirradical de arileno de (C₆-C₁₈), cicloalquileno de (C₃-C₂₀), o alquileno de (C₂-C₂₀).

La expresión "alquileno de (C₁-C₄₀)" quiere decir un dirradical saturado de cadena lineal o ramificada (es decir, los radicales no están sobre átomos del anillo) de 1 a 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido por uno o más R^S. Ejemplos de alquileno de (C₁-C₄₀) sin sustituir son alquileno de (C₁-C₂₀) sin sustituir, que incluye alquileno de 1,2-(C₂-C₁₀) sin sustituir; alquileno de 1,3-(C₃-C₁₀); alquileno de 1,4-(C₄-C₁₀); -CH₂-, -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂CHCH₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, y -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-. Ejemplos de alquileno de (C₁-C₄₀) sustituido son alquileno de (C₁-C₂₀) sustituido, -CF₂-, -C(O)-, y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 6,6-dimetil sustituido normal-1,20-eicosileno). Puesto que como se mencionó previamente dos R^S pueden tomarse conjuntamente para formar un alquileno de (C₁-C₁₈), ejemplos de alquileno de (C₁-C₄₀) sustituido también incluyen 1,2-bis(metileno)ciclopentano, 1,2-bis(metileno)ciclohexano, 2,3-bis(metileno)-7,7-dimetil-biciclo[2,2,1]heptano, y 2,3-bis(metileno)biciclo[2,2,2]octano.

La expresión "cicloalquileno de (C₃-C₄₀)" quiere decir un dirradical cíclico (es decir, los radicales están sobre los átomos del anillo) de 3 a 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido por uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sin sustituir son 1,3-ciclopropileno, 1,1-ciclopropileno, y 1,2-ciclohexileno. Ejemplos de cicloalquileno de (C₃-C₄₀) sustituido son 2-oxo-1,3-ciclopropileno y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexileno.

La expresión "heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀)" quiere decir un radical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono y la expresión "heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀)" quiere decir un dirradical heterohidrocarburo de 1 a 40 átomos de carbono, y cada heterohidrocarburo tiene independientemente uno o más heteroátomos O; S; S(O); S(O)₂; Si(R^C)₂; Ge(R^C)₂; P(R^P); y N(R^N), en donde independientemente cada R^C es un hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir, cada R^P es un hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir; y cada R^N es un hidrocarbilo de (C₁-C₁₈) sin sustituir o está ausente (por ejemplo, ausente cuando N comprende -N= o N sustituido con tres átomos de carbono). El radical heterohidrocarburo y cada uno de los dirradicales heterohidrocarburo están independientemente sobre un átomo de carbono o heteroátomo del mismo, aunque preferiblemente está sobre un átomo de carbono cuando está enlazado a un heteroátomo en la fórmula (I) o a un heteroátomo de otro heterohidrocarbilo o heterohidrocarbilenos. Cada heterohidrocarbilo de (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilenos de (C₁-C₄₀) está independientemente sin sustituir o sustituido (por uno o más R^S), aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (que incluye mono- y poli-cíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico, o una combinación de dos o más de los mismos; y cada uno es respectivamente el mismo que o diferente del otro.

Componente co-catalizador

El procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo, en algunas realizaciones, poniéndole en contacto con, o combinándolo con, el co-catalizador activador o usando métodos activadores tales como los que son conocidos en la técnica para usar con reacciones de polimerización de olefinas basadas en metales. Co-catalizadores activadores adecuados para usar en la presente memoria incluyen alquil aluminio; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminóxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, compuestos formadores de iones (que incluyen el uso de dichos compuestos en condiciones oxidantes). Un método activador adecuado es la electrólisis en masa. También están contempladas combinaciones de uno o más de los co-catalizadores activadores y de las técnicas precedentes. La expresión "alquil aluminio" quiere decir un hidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio, o un trialquilaluminio. Los aluminóxanos y sus preparaciones son conocidos, por ejemplo, por la Patente de Estados Unidos (Patente de EE.UU.) número 6.103.657. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano.

Co-catalizadores activadores de tipo ácido de Lewis ilustrativos son compuestos de los metales del Grupo 13 que contienen de 1 a 3 sustituyentes hidrocarbilo que se describen en la presente memoria. En algunas realizaciones, los compuestos ilustrativos de los metales del Grupo 13 son compuestos tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro.

En algunas otras realizaciones, los compuestos ilustrativos de los metales del Grupo 13 son compuestos tri(hidrocarbilo)-sustituido-aluminio o tri(hidrocarbilo)-boro son compuestos de tri(alquilo de (C₁-C₁₀))aluminio o tri(arilo de (C₆-C₁₈))boro y derivados halogenados (que incluyen perhalogenados) de los mismos. En algunas otras realizaciones, los compuestos ilustrativos de los metales del Grupo 13 son tris(fenil fluoro-sustituido)borano, en otras realizaciones, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el co-catalizador activador es un borato de tris(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)) (por ejemplo, tetrafluoroborano de tritilo) o un tetra(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))borano de tri(hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))amonio (por ejemplo, tetrakis(pentafluorofenil)borano de bis(octadecil)metilamonio). Cuando se usa en la presente memoria, la expresión "amonio" quiere decir un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₄N⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₃N(H)⁺, un (hidrocarbilo de (C₁-C₂₀))₂N(H)²⁺, hidrocarbilo de (C₁-C₂₀)N(H)₃₊, o N(H)₄₊, en donde cada uno de los hidrocarbilos de (C₁-C₂₀) puede ser el mismo o diferente.

Combinaciones ilustrativas de co-catalizadores activadores de tipo ácidos de Lewis neutros incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto tri(alquilo de (C₁-C₄))aluminio y un compuesto halogenado de tri(arilo de (C₆-C₁₈))boro, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones ilustrativas son combinaciones de dichas mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil)borano, con un alumoxano polimérico u oligomérico. Realizaciones ilustrativas de relaciones de números de moles de (complejo metal-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano) [por ejemplo, (complejo metal del Grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano))] son de 1:1:1 a 1:10:30, otras realizaciones ilustrativas son de 1:1:1,5 a 1:5:10.

Muchos co-catalizadores activadores y técnicas activadoras se han enseñado previamente con respecto a diferentes complejos metal-ligando en las siguientes Patentes de EE.UU.: US 5.064.802; US 5.153.157; US 5.296.433; US 5.321.106; US 5.350.723; US 5.425.872; US 5.625.087; US 5.721.185; US 5.783.512; US 5.883.204; US 5.919.983; US 6.696.379; y US 7.163.907. Ejemplos de hidrocarbiloóxidos adecuados se describen en la Patente de EE.UU. 5.296.433. Ejemplos de sales de ácidos de Bronsted adecuados para catalizadores de polimerizaciones de adición se describen en las patentes de EE.UU. US 5.064.802; US 5.919.983; US 5.783.512. Ejemplos de sales adecuadas de un agente catiónico oxidante y un anión no coordinante compatible como co-catalizadores activadores para catalizadores de polimerizaciones de adición se describen en la patente de EE.UU. 5.321.106. Ejemplos de sales de carbenio adecuadas como co-catalizadores activadores para catalizadores de polimerizaciones de adición se describen en la patente de EE.UU. 5.350.723. Ejemplos de sales de sililio adecuadas como co-catalizadores activadores para catalizadores de polimerizaciones de adición se describen en la patente de EE.UU. 5.625.087. Ejemplos de complejos adecuados de alcoholes, mercaptanos, silanoles y oximas con tris(pentafluorofenil)borano se describen en la patente de EE.UU. 5.296.433. Algunos de estos catalizadores también se describen en una parte de la Patente de EE.UU. 6.515.155 B1 que comienza en la columna 50, línea 39 y continúa hasta la columna 56, línea 55, solo la parte de la cual se incorpora como referencia en la presente memoria.

En algunas realizaciones, el procatalizador que comprende el complejo metal-ligando de fórmula (I) puede ser activado para formar una composición activa de catalizador por combinación con uno o más cocatalizadores tales como un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o una de sus combinaciones. Cocatalizadores adecuados para usar incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metil aluminoxano, así como compuestos inertes, compatibles, no coordinantes, formadores de iones. Ejemplos de cocatalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, metil aluminoxano modificado (MMAO), bis(sebo hidrogenado alquilo)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina, trietil aluminio (TEA), y cualquiera de sus combinaciones.

En algunas realizaciones, uno o más de los co-catalizadores activadores precedentes se usan juntos en combinación. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo de (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo de (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto tipo alumoxano oligomérico o polimérico.

La relación del número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) al número total de moles de uno o más de los co-catalizadores activadores es de 1:10.000 a 100:1. En algunas realizaciones, la relación es al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como el co-catalizador activador, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa solo tris(pentafluorofenil)borano como el co-catalizador activador, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean al número total de moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I) es de 0,5:1 a 10:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 6:1, en algunas otras realizaciones, de 1:1 a 5:1. Los co-catalizadores activadores restantes son en general empleados en cantidades en moles aproximadamente iguales a las cantidades totales en moles de uno o más complejos metal-ligando de fórmula (I).

Aplicaciones de uso final

Los LLDPEs según la presente descripción son adecuados para un procedimiento de extrusión de películas por soplado. Los LLDPEs según la presente descripción pueden ser extruidos en forma pura o en mezclas con otros

5 polímeros, aditivos y cargas. Las películas pueden ser monocapa o coextruirse en películas de múltiples capas obtenidas mediante varias extrusiones a través de una única matriz o de múltiples matrices. Las películas resultantes pueden usarse como están o pueden laminarse con otras películas o sustratos, por ejemplo, por laminación térmica, adhesiva o extrusión directa sobre un sustrato. Las películas y laminados resultantes pueden someterse a otras operaciones de conformado tales como realce, estiramiento, termo-conformado. Pueden aplicarse tratamientos superficiales tales como corona y las películas pueden imprimirse.

10 Las películas según la presente invención tienen un espesor en el intervalo de 20 a 120 micrómetros. Todos los valores individuales y subintervalos de 20 a 120 micrómetros (μm) están descritos e incluidos en la presente memoria. Por ejemplo, el espesor de la película puede variar de un límite inferior de 20, 40, 60, 80 o 100 micrómetros a un límite superior de 30, 50, 70, 90, 110 o 120 micrómetros. Por ejemplo, el espesor de la película puede variar de 20 a 120 micrómetros, o alternativamente, de 20 a 60 micrómetros, o alternativamente, de 40 a 100 micrómetros, o alternativamente de 20 a 70 micrómetros.

En una realización particular, la película se fabrica a partir de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad y ningún otro componente polimérico.

15 En otra realización, la película se fabrica a partir de una mezcla de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad mezclada con un polietileno de baja densidad (LDPE). En una realización particular, se produce solamente una película monocapa que tiene un espesor de 50 micrómetros a partir de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad y exhibe una opacidad de igual a o menos que 30%.

20 En una realización particular, se produce solamente una película monocapa que tiene un espesor de 50 micrómetros a partir de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad y exhibe una resistencia al impacto por dardo de igual a o mayor que 1.000 gramos (g). Al mismo tiempo, la procesabilidad del polietileno de la invención da lugar a una presión de la masa fundida al menos un 8% menor, y al menos un consumo de amperaje 8% menor, comparado con un metaloceno-LLDPE común fabricado en el procedimiento en fase gas, a valores similares del índice de fluidez de la masa fundida y densidad y condiciones de quipo de procesado equivalentes.

25 En aún otra realización, se produce una película monocapa que tiene un espesor de 50 micrómetros a partir de 85% en peso de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad y 15% en peso de un LDPE (que tiene una densidad de $0,923 \text{ g/cm}^3$ y un I_2 de $0,75 \text{ g/10 min}$) y la película exhibe una opacidad de igual a o menos que 5%.

30 En una realización particular, se produce una película monocapa que tiene un espesor de 50 micrómetros a partir de 85% en peso de la composición de la invención de polietileno lineal de baja densidad y 15% en peso de un LDPE (que tiene una densidad de $0,923 \text{ g/cm}^3$ y un I_2 de $0,75 \text{ g/10 min}$) y la película exhibe una resistencia al impacto por dardo de igual a o mayor que 450 gramos (g).

35 Las películas fabricadas a partir de las composiciones de la invención pueden usarse en una variedad de fines, por ejemplo, películas para laminación, para envasar comida congelada, para envolver ensilados, para películas para fundas estirables, y muchas otras aplicaciones agrícolas, de envasado de alimentos y envasado industrial.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención. Los ejemplos de la presente invención demuestran que la selección del LLDPE de la presente descripción conduce a mejores propiedades a la vez que mantiene el procedimiento de polimerización a bajo coste.

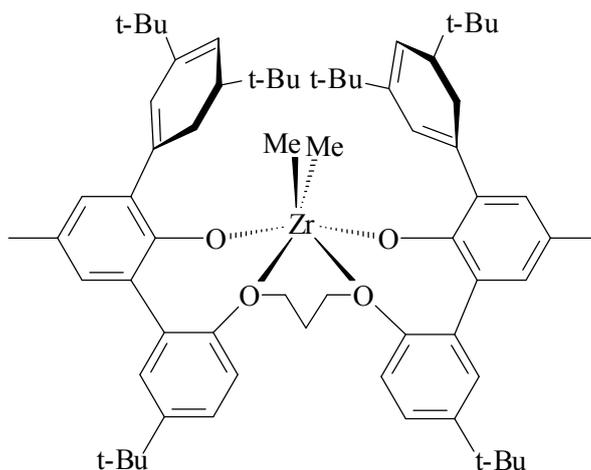
40 La composición comparativa 1 es EXCEED 1018, un copolímero de etileno-hexeno preparado mediante un procedimiento de polimerización en fase gas en presencia de un sistema catalizador de metaloceno que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) de aproximadamente $1,0 \text{ g/10 minutos}$, una densidad de aproximadamente $0,918 \text{ g/cm}^3$, una fracción CEF de 70 a 90°C de $61,9\%$, una relación I_{10}/I_2 de aproximadamente $6,0$, el cual está comercialmente disponible en ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, EE.UU.).

45 La composición comparativa 2 es DOWLEX 4056G que es un copolímero de etileno-hexeno que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) de $1,3 \text{ g/10 min}$, una densidad de $0,916 \text{ g/cm}^3$, una fracción CEF de 70 a 90°C de $50,3\%$, una relación I_{10}/I_2 de $7,4$, que está comercialmente disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI, USA).

50 La composición de la invención 1 es un copolímero de etileno-hexeno preparado mediante un procedimiento de polimerización en disolución en un único reactor en presencia de un sistema catalizador que comprende un complejo metálico de un arioxiéter polivalente que tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) de $1,05 \text{ g/10 minutos}$, una densidad de $0,916 \text{ g/cm}^3$, una fracción CEF de 70 a 90°C de $90,3\%$, una relación I_{10}/I_2 de $7,3$. La composición de la invención 1 se prepara mediante polimerización en disolución en un sistema reactor de un único bucle que se describe en la patente de EE.UU. 5.977.251 en presencia de un sistema catalizador basado en zirconio ("Catalizador Post-Metaloceno") que comprende $[2,2\text{-}[1,3\text{-propanodiolbis(oxi-}\kappa\text{O)]]bis[3\text{'},5,5\text{'-tris(1,1-dimetil-}i>i$ terfenil]-2'-olato- $\kappa\text{O)]]dimetil-$, (OC-6-33)-Zirconio, representado por la siguiente fórmula:

55

5



10

Las condiciones de polimerización para la composición de la invención 1 se dan en las Tablas 1 y 2. Con referencia a las Tablas 1 y 2, TEA es trietilaluminio y PETROSOL D 100/120 es un disolvente que está comercialmente disponible en CEPESA (Compañía Española de Petróleos, S.A.U., Madrid, España). Las propiedades del peso molecular de las composiciones de la invención y comparativas se miden y dan en la Tabla 3.

15

Tabla 1

	Unidades	Composición de la invención 1
1. ALIMENTACIONES AL REACTOR		
Relación de caudales de alimentación al reactor disolvente/etileno	g/g	4,04
Tipo de disolvente usado		PETROSOL D 100/120
Tipo de comonomero usado		1-Hexeno
Relación de caudales de alimentación al reactor comonomero/etileno	g/g	0,263
Relación de caudales de alimentación al reactor hidrógeno de nueva aportación/etileno	g/kg	0,058
Temperatura de control del reactor	°C	160
Presión del reactor (manométrica)	Bar	52
Conversión de etileno en el reactor	%	86,9
Tiempo de residencia en el reactor	min	6,5
Relación de reciclado		4,2

Tabla 2

	Composición de la invención 1
2. CATALIZADOR	
Relación de caudales en moles de alimentación co-Catalizador-1/Catalizador al reactor	2,0
Tipo de co-catalizador-1 en el reactor	bis(Sebo hidrogenado alquilo)metilo, tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) amina

Relación en moles de co-catalizador-2/catalizador en el reactor	42
Tipo de co-catalizador-2 en el reactor	TEA

Tabla 3

	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	M _w /M _n	M _z /M _w
Composición de la invención 1	43.400	94.000	178.000	2,17	1,89
Composición comparativa 1	39.600	104.100	185.000	2,63	1,78
Composición comparativa 2	28.800	111.500	320.000	3,88	2,87

5 La composición de la invención 1 y las composiciones comparativas 1 y 2 se extruyen en una línea COVEX de formación de películas de 45 mm por soplado para producir películas monocapa para formar la Película de la Invención 1, la Película Comparativa 1 y la Película Comparativa 2. Las películas monocapa se producen según las condiciones del procedimiento mostradas en las Tablas 4 y 5. Se fabricaron películas monocapa adicionales en las mismas condiciones para mezclas en la tolva de la extrusora de 85% en peso de cada de las composiciones de la invención 1 y comparativas 1 y 2, y 15% en peso de LDPE 310E (que está comercialmente disponible en The Dow Chemical Company), como se muestra en la Tabla 6.

10

Tabla 4

Abertura de la boquilla (mm): 0,8
Velocidad de la línea (m/min): 7,5
Temperatura de la masa fundida (°C): 215
Caudal de producción (Kg/h): 5
Espesor (µm): 50

Tabla 5

Condiciones en la extrusora	
Relación de soplado	2,5:1
Corona tratado (dinas)	0
Abertura de la boquilla (mm)	1,5
Caudal de producción (Kg/h)	22,5
Velocidad del husillo (rpm)	60
Velocidad de despegue (m/min)	7
Línea congelada	33-34 cm
Perfil plano	584 mm
Espesor (µm)	50

Tabla 6

Ejemplo de película	Producida a partir de una mezcla en la tolva de la extrusora de:
Película de la invención 2	85% en peso de la composición de la invención 1 y 15% en peso de LDPE 310E
Película comparativa 3	85% en peso de la composición comparativa 1 y 15% en peso de LDPE 310E
Película comparativa 4	85% en peso de la composición comparativa 2 y 15% en peso de LDPE 310E

Las Tablas 7 y 8 proporcionan un número de propiedades para cada una de las Películas de la invención 1 y 2 y las Películas comparativas 1-4.

5

Tabla 7

	Unidades	Película de la invención 1	Película comparativa 2	Película comparativa 1
Presión de la masa fundida	Bar	208	187	243
Corriente del motor	Amp	37,7	33,3	41,0
Resistencia al impacto por dardo	G	1099	465	1110
Elmendorf CD	G	758	1050	712
Elmendorf MD	G	567	920	604
Brillo	Brillo	33,3	51,6	22,1
Opacidad	%	20,7	13,0	36,5
Transparencia	%	93,8	98,3	82,2
Alargamiento de punción	Mm	100	102	91
Energía de punción	J	3,1	3,1	3,0
Fuerza de punción	N	50,1	48,1	51,9
Resistencia a la punción	J/cm ³	7,7	7,3	6,9
Deformación CD en el punto de rotura	%	620	551	578
Deformación por resistencia a la tracción	%	620	551	578
Límite elástico	%	14,2	13,6	14,3
Tensión en el punto de rotura	MPa	37,3	20,1	34,5
Carga de fluencia	MPa	6,2	7,7	8,0
Resistencia a la tracción	MPa	37,3	20,1	34,5
Espesor	µm	50	51	50
Tenacidad CD	MJ/m ³	86	55	78
Deformación MD en el punto de rotura	%	528	549	494
Deformación en la resistencia a la tracción	%	528	548	494
Límite elástico	%	7,7	5,5	5,2
Tensión en el punto de rotura	MPa	29,3	24,0	28,1

ES 2 703 602 T3

Carga de fluencia	MPa	5,4	6,3	6,8
Resistencia a la tracción	MPa	29,3	24,1	28,1
Espesor	µm	52	49	51
Tenacidad MD	MJ/m ³	67	63	63

Tabla 8

	Unidades	Película de la invención 2	Película comparativa 4	Película comparativa 3
Presión de la masa fundida	Bar	207	184	244
Corriente del motor	Amp	35,2	31,2	39
Resistencia al impacto por dardo	G	509	297	417
Elmendorf CD	G	817	1080	938
Elmendorf MD	G	424	626	491
Brillo	Brillo	75,2	71,7	75,4
Opacidad	%	4,4	4,6	4,6
Transparencia	%	98,7	99,0	99,2
Alargamiento de punción	Mm	97	106	95
Energía de punción	J	3,2	3,5	3,3
Fuerza de punción	N	52,0	53,6	55,8
Resistencia a la punción	J/cm ³	7,8	8,5	7,8
Deformación CD en el punto de rotura	%	631	697	614
Deformación en la resistencia a la tracción	%	631	697	614
Límite elástico	%	13,8	13,6	13,3
Tensión en el punto de rotura	MPa	34,2	31,6	35,2
Carga de fluencia	MPa	6,8	7,9	8,2
Resistencia a la tracción	MPa	34,2	31,6	35,2
Espesor	µm	50	50	50
Tenacidad CD	MJ/m ³	85	92	85
Deformación MD en el punto de rotura	%	521	613	540
Deformación en la resistencia a la tracción	%	521	613	540
Límite elástico	%	5,0	5,7	5,0
Tensión en el punto de rotura	MPa	29,7	29,4	30,7
Carga de fluencia	MPa	5,6	6,7	6,8

Resistencia a la tracción	MPa	29,7	29,4	30,7
Espesor	µm	49	50	49
Tenacidad MD	MJ/m ³	76	84	79

Métodos de ensayo

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Índice de fluidez de la masa fundida

- 5 Los índices de fluidez de la masa fundida (I_2 y I_{10}) se midieron según la norma ASTM D-1238 a 190°C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se dan en g/10 min.

Densidad

Las muestras para la medida de la densidad se prepararon según la norma ASTM D4703. Las medidas se hicieron en la hora siguiente al prensado de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

- 10 Cromatografía de exclusión molecular a alta temperatura

El sistema de cromatografía de exclusión molecular (GPC) consiste en un cromatógrafo Waters (Milford, Mass) 150C de alta temperatura (otros instrumentos de GPC adecuados para altas temperaturas incluyen Polymer Laboratories (Shropshire, RU) Modelo 210 y Modelo 220) provisto de un refractómetro diferencial (RI) (otros detectores adecuados de la concentración pueden incluir un detector de infrarrojos IR4 Polymer ChAR (Valencia, España)). La recogida de datos se lleva a cabo usando el paquete informático Viscotek TriSEC, versión 3, y un Gestor de Datos Viscotek DM400 de 4 canales. El sistema también está provisto de un dispositivo en línea para desgasificar el disolvente de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido).

- 15 Pueden usarse columnas de GPC adecuadas para altas temperaturas tales como cuatro columnas Shodex HT803 de 30 cm de longitud y 3 micrómetros o cuatro columnas Polymer Labs de 30 cm y de un empaquetamiento de tamaño de poro mixto de 20 micrómetros (MixA LS, Polymer Labs). El compartimento del carrusel de muestras se opera a 140°C y el de la columna a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de triclorobenceno (TCB). Ambos disolventes se borbotean con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través de la GPC se fija en 1 mL/minuto.

- 20 La serie de columnas de GPC se calibran trabajando con 21 patrones de poliestireno de estrecha distribución de pesos moleculares. El peso molecular (MW) de los patrones varía de 580 a 8.400.000, y los patrones están contenidos en 6 mezclas "cóctel". Cada mezcla patrón tiene al menos un decenio de separación entre pesos moleculares individuales. Las mezclas de patrones se compran a Polymer Laboratories. Los patrones de poliestireno se preparan a razón de 0,025 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares iguales a o mayores que 1.000.000 y 0,05 g en 50 mL de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80°C con suave agitación durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de patrones se trabajan en primer lugar y en orden decreciente desde el componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convierten en peso molecular de polietileno usando la siguiente ecuación (que se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, 6, 621 (1968)):

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

en la que M es el peso molecular de polietileno o poliestireno (como está marcado), y B es igual a 1,0. También es conocido por los expertos en la técnica que A puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 0,44 y se determina en el momento de la calibración usando un patrón de polietileno ancho. El uso de este método de calibración con polietileno para obtener valores del peso molecular, tales como la distribución de pesos moleculares (MWD o M_w/M_n), y estadísticas relacionadas (en general se refiere a resultados convencionales de GPC o cc-GPC), se define en la presente memoria como el método modificado de Williams y Ward.

- 35 Método de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF)

- 45 El método de fraccionamiento por elución y cristalización (CEF) se lleva a cabo según el método descrito en Monrabal et al, *Macromol. Symp.* 257, 71-79 (2007), el cual se incorpora en la presente memoria como referencia. El instrumento de CEF está provisto de un detector IR-4 (tal como el vendido comercialmente por Polymer Char, España) y un detector de difusión de luz de dos ángulos Modelo 2040 (tal como los comercialmente vendidos por Precision Detectors). El detector IR-4 opera en el modo composicional con dos filtros: C006 y B057. Antes del

5 detector IR en el horno del detector se instala una columna de seguridad de 10 micrómetros de 50 mm x 4,6 mm (tal como la vendida comercialmente por Polymer Labs). Se obtienen orto-diclorobenceno (ODCB, 99% grado anhidro) y 2,5-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) (tal como el comercialmente disponible en Sigma-Aldrich). También se obtiene Silica gel 40 (tamaño de partícula 0,2~0,5 mm) (tal como el comercialmente disponible en EMD Chemicals). El gel de sílice se seca a vacío en un horno de vacío a 160°C durante aproximadamente dos horas antes de su uso. Se añaden ocho cientos miligramos de BHT y cinco gramos de gel de sílice a dos litros de ODCB. De aquí en adelante, al ODCB que contiene BHT y gel de sílice se le denomina "ODCB-m." Se borbotea nitrógeno seco (N₂) por el ODCB-m antes de su uso durante una hora. El nitrógeno seco se obtiene pasando nitrógeno a < 6,1 bar sobre CaCO₃ y tamices moleculares de 5Å. Se prepara una disolución de muestra, usando el automuestreador, disolviendo una muestra de polímero en ODCB-m a razón de 4 mg/mL con agitación por sacudidas a 160°C durante 2 horas. Se inyectan 300 µL de la disolución de muestra en la columna. El perfil de temperaturas de CEF es: cristalización a 3°C/min de 110°C a 25°C, equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos (que incluye el Tiempo de Elución de la Fracción Soluble que se fija en 2 minutos), y elución a 3°C/min de 25°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es 0,052 mL/min. El caudal durante la elución es 0,50 mL/min. Los datos de la señal del detector IR-4 se recogen a razón de un dato/segundo.

10 La columna de CEF se empaqueta con bolas de vidrio a 125 µm ± 6% (tales como las comercialmente disponibles en MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 0,3175 cm según el documento U.S. 2011/0015346 A1. El volumen interno de líquido de la columna de CEF está entre 2,1 mL y 2,3 mL. El calibrado de temperaturas se realiza usando una mezcla de material de referencia patrón polietileno lineal 1475a NIST (1,0 mg/mL) y eicosano (2 mg/mL) en ODCB-m. La calibración consiste en cuatro etapas: (1) calcular el volumen de retardo definido como la temperatura compensada entre la temperatura de elución máxima medida del eicosano menos 30,00°C; (2) sustraer la temperatura compensada de la temperatura de elución a partir de los datos brutos de temperatura de la CEF. Se advierte que esta temperatura compensada es una función de las condiciones experimentales, tales como la temperatura de elución, el caudal de elución, etc.; (3) crear una línea de calibrado lineal transformando la temperatura de elución a través de un intervalo de 25,00°C y 140,00°C tal que el polietileno lineal 1475a NIST tenga una temperatura máxima a 101,00°C, y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30,00°C, (4) para la fracción soluble medida isotérmicamente a 30°C, la temperatura de elución se extrapola linealmente usando una velocidad de calentamiento en la elución de 3°C/min. Se obtienen las temperaturas máximas de elución dadas tal que la curva de calibrado del contenido de comonomero observado concuerde con la previamente dada en el documento U.S. 8.372.931.

25 La fracción CEF de 70 a 90°C se define como la integral del cromatograma IR-4 (canal de medida con sustracción de la línea base) en la temperatura de elución que varía de 70,0 a 90,0°C dividida por la integral total de 25 a 140,0°C según la siguiente ecuación:

$$\text{Fracción CEF de 70 a 90°C} = \frac{\int_{70}^{90} IR dT}{\int_{25}^{140} IR dT} \times 100\%$$

35 en la que T es la temperatura de elución (de la calibración tratada anteriormente).

Se calcula una línea base lineal seleccionando dos datos: uno antes de que el polímero eluya, usualmente a una temperatura de 25,5°C, y otro después de que el polímero eluya, usualmente a 118°C. Para cada punto, la señal del detector se sustrae de la línea base antes de integrar.

Método de medida de la viscosidad de fluencia a cizalladura cero

40 Las viscosidades a cizalladura cero se obtienen mediante ensayos de fluencia que se llevaron a cabo en un reómetro AR-G2 de tensión controlada (TA Instruments; New Castle, Del) usando platos paralelos de 25 mm de diámetro a 190°C. El horno del reómetro se fija a la temperatura de ensayo durante al menos 30 minutos antes del ajuste a cero. A la temperatura de ensayo se inserta un disco de muestra moldeado por compresión entre los platos y se deja que se alcance el equilibrio durante 5 minutos. El plato superior se baja a continuación hasta 50 µm por encima de la abertura de ensayo deseado (1,5 mm). Cualquier material superfluo se recorta y se baja el plato superior hasta la abertura deseada. Las mediciones se hacen purgando con nitrógeno a un caudal de 5 L/min. El tiempo de fluencia predeterminado se fija en 2 horas.

50 Se aplica un bajo esfuerzo de cizalladura constante de 20 Pa para todas las muestras para asegurar que la velocidad de cizalladura en el estado de equilibrio sea lo bastante baja para estar en la región Newtoniana. Las velocidades de cizalladura resultantes en el estado de equilibrio están en el intervalo de 10⁻³ a 10⁻⁴ s⁻¹ para las muestras de este estudio. El estado de equilibrio se determina tomando una regresión lineal para todos los datos en el último 10% de la ventana de tiempos de la representación de log (J(t)) vs log(t), en la que J(t) es la deformación por fluencia y t es el tiempo de fluencia. Si la pendiente de la regresión lineal es mayor que 0,97, se considera que se ha alcanzado el estado de equilibrio, entonces se para el ensayo de fluencia. En este estudio, en todos los casos, la pendiente cumple el criterio antes de 2 horas. La velocidad de cizalladura en el estado de equilibrio se determina a partir de la pendiente de la regresión lineal de todos los datos en el último 10% de la ventana de tiempos de la representación de ε vs t, en la que ε es la deformación. La viscosidad a cizalladura cero se determina a partir del

esfuerzo aplicado a partir de la relación del esfuerzo aplicado a la velocidad de cizalladura en el estado de equilibrio.

Con el fin de determinar si la muestra se degrada durante el ensayo de fluencia, se lleva a cabo un ensayo de cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud de 0,1 a 100 rad/s antes y después del ensayo de fluencia sobre la misma probeta. Se comparan los valores complejos de viscosidad de los dos ensayos. Si la diferencia de los valores de viscosidad a 0,1 rad/s es mayor que 5%, se considera que la muestra se ha degradado durante el ensayo de fluencia, y el resultado se descarta.

La relación de viscosidades a cizalladura cero (ZSVR) se define como la relación de la viscosidad a cizalladura cero (ZSV) del material de polietileno ramificado a la ZSV del material de polietileno lineal al peso molecular promedio en peso equivalente (M_w -gpc) según la siguiente ecuación:

$$ZSVR = \frac{\eta_{0B}}{\eta_{0L}} = \frac{\eta_{0B}}{2.29 \times 10^{-15} M_w^{3.65} \text{ gpc}}$$

El valor de ZSV se obtiene a partir del ensayo de fluencia a 190°C mediante el método descrito anteriormente. El valor de M_w -gpc se determina por el método convencional de GPC. La correlación entre la ZSV del polietileno lineal y su M_w -gpc se estableció sobre la base de una serie de materiales de referencia de polietileno lineal. Una descripción de la relación ZSV- M_w puede encontrarse en las actas de ANTEC: Karjala, Teresa P.; Sammler, Robert L.; Mangnus, Marc A.; Hazlitt, Lonnie G.; Johnson, Mark S.; Hagen, Charles M., Jr.; Huang, Joe W. L.; Reichel, Kenneth N. Detection of low levels of long-chain branching in polyolefins. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers (2008), 66th, 887-891.

Método de ¹H RMN

Se añaden 3,26 g de disolución madre a 0,133 g de muestra poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La disolución madre es una mezcla de tetracloroetano- d_2 (TCE) y percloroetileno (50:50, p:p) con Cr^{3+} 0,001M. La disolución en el tubo se purga con N_2 durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se deja a temperatura ambiente durante toda la noche para hinchar la muestra de polímero. La muestra se disuelve a 110°C con agitación por sacudidas. Las muestras están exentas de los aditivos que pueden contribuir a la insaturación, por ejemplo, agentes de deslizamiento tales como erucamida.

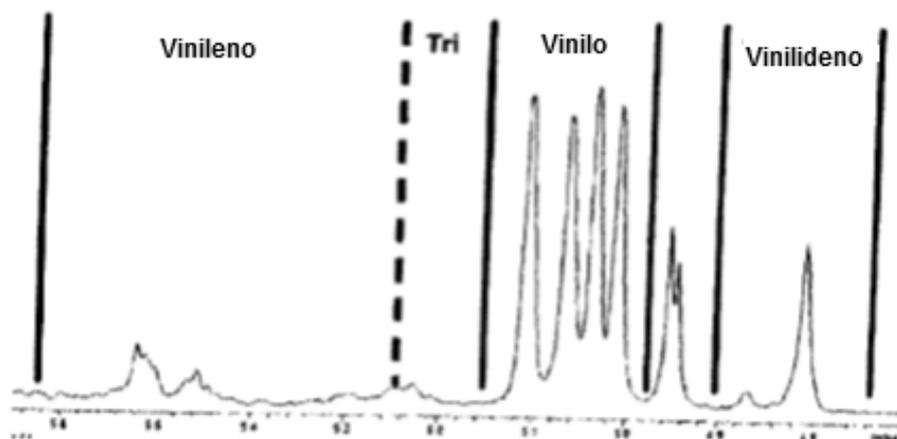
Los ¹H-RMN se realizan con una criosonda de 10 mm a 120°C en un espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz.

Se realizan dos experimentos para conseguir la insaturación: el testigo y los experimentos de doble presaturación.

Para el experimento testigo, los datos se procesan con la función ventana exponencial con LB=1 Hz, la línea base se corrigió de 7 a -2 ppm. La señal del ¹H residual de TCE se fija a 100, la integral I_{total} de -0,5 a 3 ppm se usa como la señal del polímero completo en el experimento testigo. El número de grupos CH_2 , NCH_2 , en el polímero se calcula como sigue:

$$NCH_2 = I_{total} / 2$$

Para el experimento de doble presaturación, los datos se procesan con la función ventana exponencial con LB=1 Hz, la línea base se corrigió de 6,6 a 4,5 ppm. La señal del ¹H residual de TCE se fija a 100, las correspondientes integrales de las insaturaciones ($I_{vinileno}$, $I_{trisustituido}$, I_{vinilo} e $I_{vinilideno}$) se integraron basadas en la región mostrada en el gráfico siguiente



Se calculan el número de unidades de insaturación de vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno:

$$N_{\text{vinileno}} = I_{\text{vinileno}} / 2$$

$$N_{\text{trisustituido}} = I_{\text{trisustituido}}$$

$$N_{\text{vinilo}} = I_{\text{vinilo}} / 2$$

5

$$N_{\text{vinilideno}} = I_{\text{vinilideno}} / 2$$

Las unidades de insaturación/ 1.000.000 de átomos de carbono se calculan como sigue:

$$N_{\text{vinileno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinileno}} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{trisustituido}} / 1.000.000C = (N_{\text{trisustituido}} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

$$N_{\text{vinilo}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinilo}} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

10

$$N_{\text{vinilideno}} / 1.000.000C = (N_{\text{vinilideno}} / \text{NCH}_2) * 1.000.000$$

El requisito para el análisis de insaturaciones por RMN incluye: el nivel de cuantificación es $0,47 \pm 0,02 / 1.000.000$ átomos de carbono para Vd2 con 200 barridos (menos que 1 hora de adquisición de datos que incluye el tiempo de ejecución del experimento testigo) con 3,9% en peso de muestra (para la estructura Vd2, véase Macromolecules, vol. 38, 6988, 2005), criosonda de 10 mm para alta temperatura. El nivel de cuantificación se define como la relación señal a ruido de 10.

15

La referencia de desplazamiento químico se fija en 6,0 ppm para la señal de ^1H del protón residual de TCT-d2. El testigo se realiza con pulso ZG, TD 32768, NS 4, DS 12, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 14s. El experimento de doble presaturación se realiza con una secuencia de pulsos modificada, O1P 1,354 ppm, O2P 0,960 ppm, PL9 57db, PL21 70 db, TD 32768, NS 200, DS 4, SWH 10,000 Hz, AQ 1,64s, D1 1s, D13 13s. Las secuencias de pulsos modificadas para la insaturación con el espectrómetro Bruker AVANCE 400 MHz se muestran a continuación:

20

```

;lc1prf2_zz
prosol relations=<lenmr>
*include <Avance.incl>

"d12=20u"
"d11=4u"

1 ze
d12 p121:f3
2 30m
d13
d12 p19:f1
d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29
d11 do:f1 do:f2
d12 p11:f1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph29=0
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
    
```

Condiciones de ensayo de las películas

Se miden las siguientes propiedades físicas de las películas producidas:

Resistencia al impacto por caída de dardo: ISO 7765-1/1998

Resistencia a la tracción: ASTM 527-3

Encogimiento: ASTM D2732

Punción: ASTM D-5748-95

ES 2 703 602 T3

Resistencia al rasgado Elmendorf: ASTM D1922-09

Brillo @ 45 grados: ASTM D2457-08

Opacidad: ASTM D1003-11

Pegajosidad en caliente CD: ASTM F1921-98

Resistencia al sellado CD: ASTM F2029-00

La presente invención puede realizarse en otras formas sin apartarse de su espíritu y atributos esenciales, y, por consiguiente, debe hacerse referencia a las reivindicaciones anexas, más que a la memoria descriptiva precedente, ya que indican el alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de polietileno lineal de baja densidad, la cual exhibe cada una de las siguientes propiedades: (1) una fracción CEF de 70 a 90°C igual a o mayor que 80% de las fracciones CEF totales; (2) un índice de fluidez de la masa fundida, I_2 , medido según la norma ASTM D 1238 (2,16 kg @190°C), en el intervalo de 0,8 a 1,5 g/10 minutos; y (3) una relación de índices de fluidez de la masa fundida, I_{10}/I_2 , en el intervalo de 7,0 a 8,0.
2. La composición de polietileno lineal de baja densidad según la reivindicación 1, que además exhibe una densidad (medida según la norma ASTM D792) de 0,914 a 0,920 g/cm³.
- 10 3. La composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polietileno comprende unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de uno o más comonomeros seleccionados del grupo que consiste en buteno, hexeno, y octeno.
4. La composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polietileno comprende unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de hexeno.
5. La composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polietileno se produce en un reactor de polimerización en disolución de un único bucle.
- 15 6. La composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una capa de película que tiene un espesor de 50 micrómetros producida a partir de una mezcla de 85% en peso de la composición de polietileno lineal de baja densidad y 15% en peso de un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,923 g/cm³ y un I_2 de 0,75 g/10 min, exhibe una o más de las siguientes propiedades: (i) una opacidad de menos que 5%; y (ii) una resistencia al impacto por dardo de mayor que 450 g.
- 20 7. La composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde una capa de película producida a partir de solamente la composición de polietileno lineal de baja densidad exhibe una resistencia al impacto por dardo igual a o mayor que 1.000 g.
8. Un artículo de fabricación, que comprende al menos un componente producido a partir de la composición de polietileno lineal de baja densidad según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
- 25 9. El artículo de fabricación según la reivindicación 8, en donde el artículo es una bolsa que se sostiene en pie.

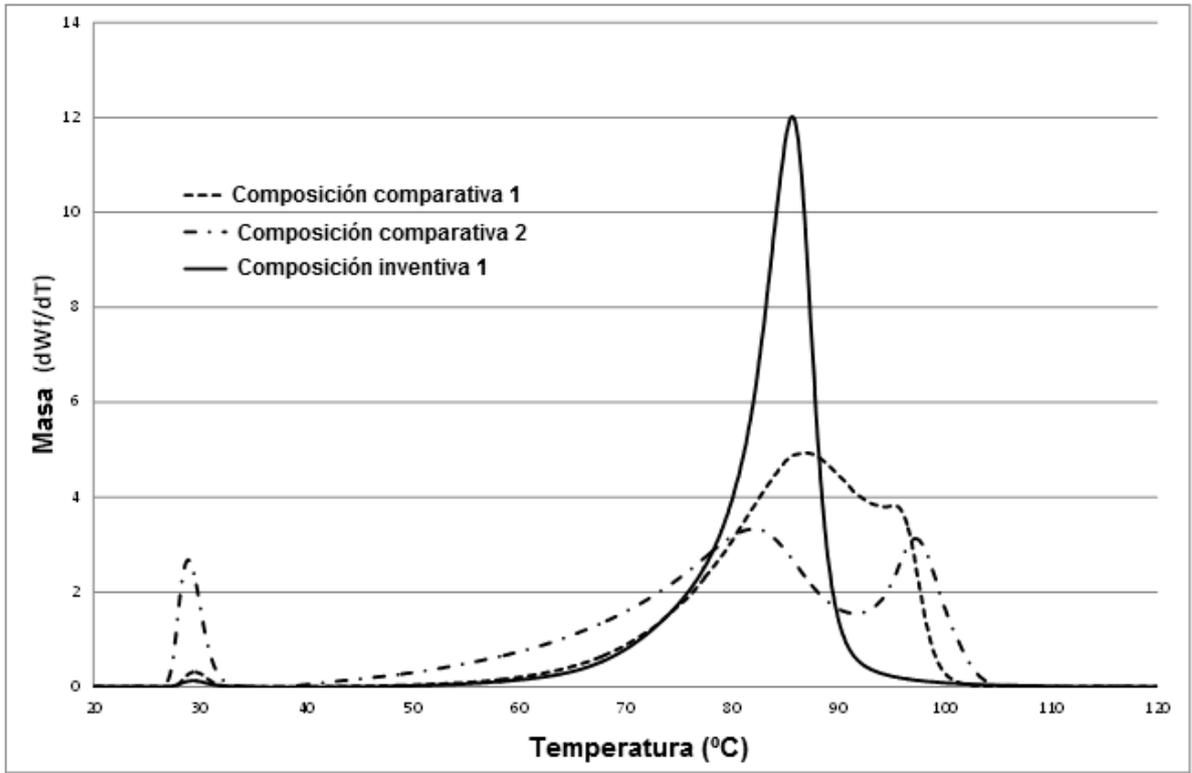


FIG. 1