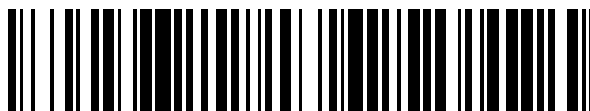


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 684**

51 Int. Cl.:

**C08F 4/6592** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2013 PCT/CA2013/000498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13188950**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2013 E 13806877 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2864369**

54 Título: **Copolímeros de etileno, película y proceso de polimerización**

30 Prioridad:

**21.06.2012 CA 2780508**

**14.12.2012 CA 2798855**

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

**14.05.2019**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.**  
**(100.0%)**

**Avenue de la Gare 14**  
**1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**KER, VICTORIA;**  
**LAM, PATRICK;**  
**JIANG, YAN;**  
**HOANG, PETER PHUNG MINH;**  
**CARTER, CHARLES ASHTON GARRET y**  
**MORRISON, DARRYL J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 712 684 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

Copolímeros de etileno, película y proceso de polimerización

5 **Campo técnico**

La presente invención se dirige a la preparación de copolímeros de polietileno, a las películas realizadas a partir de ellos así como al proceso de polimerización del polietileno. Se emplea un catalizador de tipo fosfinimina para preparar copolímeros de etileno que tengan una relación de índices de fluidez relativamente alta ( $I_{21}/I_2$ ) y un perfil de TREF multimodal. Los copolímeros de etileno tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de entre 35 % en peso y 70 % en peso y se pueden preparar en películas con buenas propiedades físicas presentando una procesabilidad potenciada.

15 **Antecedentes de la técnica**

La búsqueda de productos de polietileno que tienen un equilibrio mejorado entre las propiedades físicas y la capacidad de procesamiento ha conducido al desarrollo de productos que tienen una capacidad de salida mejorada y propiedades de uso final cada vez mejores, tales como propiedades de desgarramiento de película o de impacto al dardo mejoradas. Particularmente útil es el desarrollo de arquitecturas poliméricas para las cuales pueden evitarse las estrategias de mezcla de polímeros para la potenciación de las propiedades poliméricas, ya que estas estrategias aumentan los costes.

La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099 describe el polietileno lineal con baja relación de índices de fluidez (MFR) y polietileno lineal con alta relación de índices de fluidez (MFR), que se distinguen entre sí por un valor  $I_{21}/I_2$  de menos de 30 y un valor  $I_{21}/I_2$  de más de 30 respectivamente.

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

Las resinas que tienen una relación de índices de fluidez más alta son más atractivas para los productores de películas porque generalmente son más fáciles de procesar. Cada una de las patentes de Estados Unidos números 6.255.426 y 6.476.171 y la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099 describen cada una la producción y uso de resinas que tienen índices de fluidez superiores a 30 y que tienen distribuciones de pesos moleculares moderadamente amplias. Se cree que las resinas contienen ramificaciones de cadena larga. Los polímeros divulgados en las patentes de Estados Unidos números 6.255.426 y 6.476.171 se preparan con un catalizador de bis-indenil zirconoceno en forma de puente y tienen un índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) superior al 75 %. En la bibliografía de patentes las resinas se han citado como polímeros Enable™ (ExxonMobil) (véanse por ejemplo, los Polímeros ilustrativos divulgados en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099), y aunque las resinas son relativamente fáciles de procesar, también mantienen un buen equilibrio entre las propiedades de resistencia y rigidez cuando se soplan en película. Por ejemplo, las películas tenían propiedades físicas que eran comparables con las de los materiales Exceed 1018A a pesar de su mejor comportamiento pseudoplástico. Los polímeros descritos en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0003099, incluyen una nueva resina de calidad "Enable" que tiene un índice de fluidez bajo ( $I_2 = 0,3$ ), una relación de índices de fluidez relativamente alta ( $I_{21}/I_2$  es de 46-58) y una distribución de pesos moleculares moderadamente amplia (por ejemplo,  $M_w/M_n$  es 3,4). Los polímeros también tienen un único pico en el perfil TREF, con una  $T(75)-T(25)$  de menos de 4 °C.

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

En general es el caso de que los catalizadores de metaloceno y otros denominados "catalizadores de sitio único" normalmente incorporan comonomero de manera más uniforme que los catalizadores de Ziegler-Natta convencionales cuando se usan para la copolimerización catalítica de etileno con alfa-olefinas. Este hecho se demuestra a menudo midiendo el índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) para los copolímeros de etileno correspondientes. La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición ( $CDBI_{50}$ ) puede encontrarse en la publicación PCT WO 93/03093 y en la patente de Estados Unidos n.º 5.206.075. El  $CDBI_{50}$  se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero basadas en su solubilidad (y, por lo tanto, su contenido en comonomeros). Por ejemplo, se puede emplear el fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) como se describe por Wild et al. J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, pág. 441, 1982. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, el  $CDBI_{50}$  se determina

estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero en cada lado de la mediana. En general, los catalizadores de Ziegler-Natta producen copolímeros de etileno con un CDBI<sub>50</sub> menor que el de un catalizador de sitio único a una densidad similar consistente con un copolímero ramificado de forma heterogénea. Normalmente, se observa una pluralidad de picos prominentes para tales polímeros en un análisis TREF (fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura). Tales picos son consistentes con la presencia de material ramificado de forma heterogénea, que incluye generalmente una fracción altamente ramificada, una fracción de ramificación media y una fracción de densidad más alta que tiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. Por el contrario, los metalocenos y otros catalizadores de sitio único, producirán con mayor frecuencia copolímeros de etileno que tienen un CDBI<sub>50</sub> superior al de un catalizador de Ziegler-Natta a una densidad similar y que a menudo contienen un único pico prominente en un análisis TREF, consistente con un copolímero ramificado de forma homogénea.

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

Las patentes de Estados Unidos números 5.382.630, 5.382.631 y el documento WO 93/03093 describen composiciones de mezcla de copolímeros de polietileno que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias o estrechas y distribuciones de comonomeros amplias o estrechas. Por ejemplo una mezcla puede tener una distribución de pesos moleculares estrecha, al tiempo que tiene una distribución de la composición bimodal. Como alternativa, una mezcla puede tener una distribución de pesos moleculares amplia al tiempo que tiene, simultáneamente, una distribución de composición unimodal. Las mezclas se hacen mezclando en estado fundido dos resinas de polietileno con pesos moleculares similares o diferentes y contenidos de comonomero similares o diferentes, en las que cada resina se forma usando un catalizador de metaloceno en un reactor en fase gaseosa.

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

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

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

La solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0212315 describe un copolímero de etileno lineal que tiene un perfil de distribución de comonomeros bimodal o multimodal tal como se mide usando técnicas DSC, TREF o CRYSTAF. Los copolímeros mantienen una alta resistencia al impacto por dardo cuando se soplan en película y son relativamente fáciles de procesar como lo indica un índice de adelgazamiento por cizallamiento reducido, con respecto a los copolímeros de etileno que tienen un perfil de distribución de comonomeros unimodal. Las composiciones de copolímero de etileno ilustrativas, que tienen una relación de índices de fluidez de menos de 30, se preparan en un reactor de fase gaseosa única empleando un sistema catalizador mixto que comprende un catalizador de metaloceno y un catalizador de metal de transición posterior.

La patente de Estados Unidos n.º 7.534.847 demuestra que el uso de un catalizador de metal de transición basado en cromo da un copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomeros bimodal (como se indica mediante CRYSTAF) con un CDBI inferior al 50 % en peso (véase la Tabla 1 de la patente de Estados Unidos n.º 7.534.847).

La patente muestra que los copolímeros pueden tener una distribución de pesos moleculares de 1 a 8, cantidades significativas de insaturación de grupos vinilo, ramificación de cadena larga y cantidades específicas de grupos metilo según se mide mediante fraccionamiento CRYSTAF.

5 La patente de Estados Unidos n.º 6.932.592 describe copolímeros de etileno de densidad muy baja (es decir, < 0,916 g/cm<sup>3</sup>) producidos con un catalizador de metaloceno bis-Cp voluminoso no unido. Un metaloceno preferente es dicloruro de bis (1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio. Los ejemplos muestran que, en la fase gaseosa, las versiones soportadas de este catalizador producen copolímero a partir de etileno y 1-hexeno, que tiene un CDBI de entre 60 y 70 % y una distribución de comonómeros bimodal según se mide mediante fraccionamiento por elución  
10 con aumento de temperatura (TREF).

La patente de Estados Unidos n.º 6.420.507 describe un copolímero de etileno de baja densidad que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha (es decir, de 1,5 a 3,0) y un perfil de TREF bimodal. La polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa utilizando un catalizador denominado de "geometría restringida" que tiene un ligando de indenilo.  
15

Las patentes de Estados Unidos números 6.248.845, 6.528.597, 7.381.783 y la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0108768 divulga que se pueden usar un ligando voluminoso de metaloceno basado en hafnio y una cantidad pequeña de circonio para proporcionar un copolímero de etileno/1 -hexeno que tiene un perfil de TREF  
20 bimodal. Se cree que los compuestos precursores de cloruro de hafnio usados para sintetizar los catalizadores de metaloceno voluminosos están contaminados con una cantidad pequeña de cloruro de circonio o que se puede añadir deliberadamente cloruro de circonio. Las cantidades de cloruro de circonio presentes oscilan entre 0,1 % en moles y 5 % en moles. Por lo tanto, los catalizadores de hafnoceno finales contienen cantidades pequeñas (es decir, de 0,1 a 5 % en moles) de sus análogos de circonoceno. Dado que los catalizadores a base de circonio pueden  
25 tener una actividad superior con respecto a sus análogos de hafnio, es posible que los productos fabricados tengan una contribución significativa de las especies de circonoceno. Si este es el caso, tal vez no sea sorprendente que se produzca un perfil bimodal de TREF. La patente proporciona datos para aplicaciones de películas fundidas y sopladas que muestran que, en comparación con las resinas de tipo Exceed, los polímeros se extruden más fácilmente, con menor carga del motor, mayor rendimiento y presión de descarga reducida. Las resinas dan una  
30 película fundida con valores de desgarro altos y una película soplada con valores de impacto por dardo altos.

Las patentes de Estados Unidos 6.956.088, 6.936.675, 7.179.876 y 7.172.816 divulgan que el uso de un catalizador de hafnio de ligando voluminoso "sustancialmente único" proporciona una composición de copolímero de etileno que tiene un CDBI inferior al 55 %, especialmente inferior al 45 % según lo determinado mediante CRYSTAF. Cabe  
35 recordar, que se espera que los catalizadores de hafnoceno derivados del cloruro de hafnio tengan contaminantes de zirconoceno presentes en cantidades bajas. Las patentes de Estados Unidos n.º 6.936.675 y 7.179.876 enseñan además que el CDBI podría cambiarse en condiciones de temperatura diferentes cuando se usan catalizadores de hafnoceno. La polimerización a temperaturas más bajas dio un copolímero de etileno que tenía un índice de amplitud de distribución de la composición más amplio (CDBI) con respecto a los polímeros obtenidos a temperaturas más  
40 altas. Por ejemplo, el uso de los catalizadores de dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio o difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio en un reactor de fase gaseosa para la copolimerización de etileno y 1-hexeno a  $\leq 80$  °C, dio copolímeros que tenían un CDBI de entre 20 y 35 %, en comparación con los valores de CDBI de entre 40 y 50 % para copolímeros obtenidos a 85 °C. Los polímeros divulgados pueden, en determinadas relaciones de estiramiento, proporcionar películas que tienen un valor de desgarro en la dirección de la máquina superior a 500  
45 g/mil, una resistencia al impacto por dardo superior a 500 g/mil, así como buena rigidez. Los polímeros también tienen buena capacidad de procesamiento.

La patente de Estados Unidos n.º 5.281.679 describe catalizadores de metaloceno de bis-ciclopentadienilo que tienen sustituyentes de carbono secundarios o terciarios en un anillo de ciclopentadienilo. Los catalizadores  
50 proporcionan materiales de polietileno con un peso molecular más amplio durante la polimerización en fase gaseosa.

Se describen catalizadores de metaloceno con ligando cíclico voluminoso en forma de puente en las patentes de Estados Unidos n.º 6.339.134 y 6.388.115, que proporcionan polímeros de etileno de procesamiento más fácil.

55 Se utiliza un catalizador de hafnoceno en la patente de Estados Unidos n.º 7.875.690 para dar un copolímero de etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. El copolímero tiene una denominada "distribución de composición ortogonal amplia" que imparte propiedades físicas mejoradas y niveles bajos de sustancias extraíbles. Una distribución de composición ortogonal amplia es aquella en la que el comonómero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular. Los copolímeros tenían una densidad de al menos 0,927  
60 g/cm<sup>3</sup>. Los copolímeros de polietileno que tienen una distribución de composición ortogonal amplia de forma similar pero una densidad más baja se describen en la patente de Estados Unidos n.º 8.084.560 y la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0040041A1. De nuevo se emplea un catalizador de hafnoceno en un reactor de fase gaseosa para dar el copolímero de etileno.

65 La patente de Estados Unidos n.º 5.525.689 también divulga el uso de un catalizador de metaloceno basado en hafnio para su uso en la polimerización de olefinas. Los polímeros tenían una relación de  $I_{10}/I_2$  de 8 a 50, una

densidad de 0,85 a 0,92 g/cm<sup>3</sup>, un Mw/Mn de hasta 4,0, y se prepararon en fase gaseosa.

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

La patente de Estados Unidos n.º 6.469.103 trata de composiciones de copolímero de etileno que comprenden un primer y un segundo componente de copolímero de etileno. Los componentes individuales se definen utilizando métodos analíticos ATREF-DV que muestran una estructura bimodal o multimodal con respecto a la colocación de comonomeros. Las composiciones tienen un valor de I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub> superior a 6,6 y una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha (es decir, Mw/Mn es menor o igual que 3,3) consistente con la presencia de ramificaciones de cadena larga. Los polímeros se preparan utilizando un sistema de reactor de doble solución con catalizadores mixtos.

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

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

Los copolímeros de etileno que se enseñan en la patente de Estados Unidos n.º 7.968.659 tienen un índice de fluidez de 1,0 a 2,5, un Mw/Mn de 3,5 a 4,5, un módulo elástico en estado fundido G' (G''= 500 Pa) de 40 a 150 Pa y una energía de activación del flujo (Ea) en el intervalo de 28 a 45 kJ/mol. Se usan catalizadores de geometría restringida para preparar las composiciones poliméricas en la fase gaseosa.

La patente de Estados Unidos n.º 7.521.518 describe el uso de un catalizador de geometría restringida para proporcionar una composición de copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomeros inversa determinada mediante varios parámetros de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) y una distribución de pesos moleculares de 2 a 10.

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

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

Se divulga un copolímero de etileno/alfa-olefina producido con un catalizador de Ziegler-Natta y que tiene más de aproximadamente 17 por ciento en peso de una fracción de alta densidad, determinada por métodos de análisis TREF y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de menos de aproximadamente 3,6 en la patente de Estados Unidos n.º 5.487.938. La fracción de alta densidad tiene pocas ramificaciones de cadena corta, mientras que el resto de la composición de copolímero se denomina fracción que contiene ramificaciones de cadena corta. Por lo tanto, los datos son consistentes con una distribución bimodal de la incorporación de comonomeros en el copolímero de etileno.

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

El uso de catalizadores de fosfinimina para la polimerización de olefinas en fase gaseosa es la materia objeto de la

patente de Estados Unidos n.º 5.965.677. El catalizador de fosfinimina es un compuesto organometálico que tiene un ligando de fosfinimina, un ligando del tipo ciclopentadienilo y dos ligandos activables, y que está soportado sobre un soporte en partículas adecuado, tal como sílice. Los catalizadores ilustrados tenían la fórmula  $CpTi(N=P(tBu)_3)X_2$  en la que X era Cl, Me o Cl y  $-O-(2,6-iPr-C_6H_3)$ .

5 En la solicitud de patente CA n.º 2.734.167 en tramitación junto con la presente, los inventores mostraron que los catalizadores de fosfinimina sustituidos de forma adecuada proporcionan copolímeros con una distribución de pesos moleculares estrecha que cuando se prepararon en película mostraron un buen equilibrio de propiedades ópticas y físicas.

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

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

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

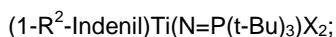
25 La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2006/0122054 divulga el uso de una formulación de doble catalizador, un componente de la cual es un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando de indenilo sustituido con n-butilo. La patente se refiere a la formación de resinas bimodales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

### Divulgación de la invención

35 Los inventores in forman ahora que un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de fosfinimina puede proporcionar un copolímero de etileno que tiene un perfil de distribución de comonómeros multimodal y una distribución de pesos moleculares media cuando se usa en un único reactor. La invención mitiga la necesidad de mezclas de polímeros, catalizadores mixtos, o tecnologías de reactores mixtos en la formación de una resina de polietileno que es fácil de procesar y tiene un buen equilibrio de propiedades físicas.

40 Se proporciona un proceso de polimerización de olefina para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfaolefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un reactor de fase gaseosa única; teniendo el copolímero de etileno una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 % en peso a 70 % en peso tal como se determina por TREF; en el que el sistema catalizador de la composición comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4;

50 en el que el catalizador de fosfinimina del grupo 4 tiene la fórmula:



55 en la que  $R^2$  es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en el que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en el que X es un ligando activable;

60 en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende además un modificador del catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

65 Se proporciona un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-

FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 % en peso a 70 % en peso tal como se determina por TREF; en el que el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

Se proporciona un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2 a 0,85 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0, una distribución del peso molecular promediado en Z, ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal definido por tres picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta) donde T(baja) se produce de 62 °C a 82 °C, T(media) se produce de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) se produce de 90 °C a 100 °C, y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 a 70 % en peso como se determino por TREF; en el que el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador orgánico de metal de transición del grupo 4.

Se proporciona un copolímero de etileno que no es una mezcla, que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2 a 0,85 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0, una distribución del peso molecular promediado en Z, ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal definido por tres picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta) donde T(baja) se produce de 62 °C a 82 °C, T(media) se produce de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) se produce de 90 °C a 100 °C, y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 a 70 % en peso tal como se determina por TREF.

Se proporciona una película que tiene un impacto por dardo de más de 500 g/mil, un módulo secante en la DM del 1 % de más de 150 MPa, un módulo secante en la DT del 1 % de más de 175 MPa y una relación de desgarro DM a DT de 0,75 o menos; en la que la película comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 a 70 % en peso determinado por TREF; y en el que el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

Se proporciona una película que tiene un impacto por dardo de más de 500 g/mil, un módulo secante en la DM del 1 % de más de 150 MPa, un módulo secante en la DT del 1 % de más de 175 MPa y una relación de desgarro DM a DT de 0,75 o menos; en el que la película comprende un copolímero de etileno que no es una mezcla, que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2 a 0,85 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0, una distribución del peso molecular promediado en Z, ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal definido por tres picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta) donde T(baja) se produce de 62 °C a 82 °C, T(media) se produce de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) se produce de 90 °C a 100 °C, y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 45 a 69 % en peso tal como se determina por TREF.

Se proporciona un proceso de polimerización de olefina para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfaolefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un reactor de fase gaseosa única para proporcionar un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,2 a 0,85 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0, una distribución del peso molecular promediado en Z, ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal definido por tres picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta) donde T(baja) se produce de 62 °C a 82 °C, T(media) se produce de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) se produce de 90 °C a 100 °C, y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 a 70 % en peso tal como se determina por TREF; en el que el sistema catalizador de la composición comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador orgánico de metal de transición del grupo 4.

Se proporciona un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 a 70 % en peso tal como se determina por TREF, y que satisface las siguientes relaciones:

$$(i) \delta^{XO} \leq [80 - 1.22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]; \text{ y}$$

$$(ii) (M_w/M_n) \geq 68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)];$$

10 en el que el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte y un activador del catalizador, y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador orgánico de metal de transición del grupo 4.

15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface la siguiente relación:  $\delta^{XO} \leq 96 - 2,14 [(MFR^{0.5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)]$ .

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un  $CDBI_{50}$  de 45 a 69 % en peso.

## 20 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de temperatura (TREF) y el perfil de un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

25 La Figura 2 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección del índice de refracción, de un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección de infrarrojo por transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

30 El contenido de comonómero, que se muestra como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 carbonos (eje y), se proporciona en relación con el peso molecular del copolímero (eje x). La línea de pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramas de cadena corta por 1000 átomos de carbono) determinada mediante FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramas de cadena corta aumenta a pesos moleculares más altos y, por lo tanto, se dice que la incorporación de comonómero está "invertida".

35 La Figura 4A muestra gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja de las resinas de copolímeros de etileno comparativas n.º 1 y 2 determinadas por análisis mecánico dinámico (DMA).

Las Figuras 4B muestran gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja del copolímero de etileno n.º 1 de la invención y de los copolímeros de etileno comparativo n.º 3 y 6, tal como se determina mediante DMA.

40 La Figura 5 muestra un gráfico de la ecuación:  $\delta^{XO} = 96 - 2,14 [(MFR^{0.5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)]$ . El valor obtenido a partir de la ecuación  $96 - 2,14 [(MFR^{0.5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)]$  (el eje x) se representa gráficamente frente al correspondiente ángulo de fase de cruce de van Gurp-Palmen,  $\delta^{XO}$  (el eje y) para las resinas inventivas números 1-5 y las resinas comparativas números 1-3 y 5-7.

45 La Figura 6 muestra un gráfico de la ecuación:  $M_w/M_n = 68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . Los valores de la ecuación  $68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  (el eje y) se representaron gráficamente frente a los correspondientes valores  $M_w/M_n$  (el eje x) de las resinas 1-8 así como para algunas resinas comercialmente disponibles que tienen un índice de fluidez de 1,5 o menos y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm<sup>3</sup>.

50 La Figura 7 muestra un gráfico de la ecuación:  $\delta^{XO} = [80 - 1,22 (CDBI_{50} / (M_w/M_n))]$ . Los valores de la ecuación  $[80 - 1,22 (CDBI_{50} / (M_w/M_n))]$  (el eje x) se representaron gráficamente frente a los correspondientes valores de ángulo de fase de cruce ( $\delta^{XO}$ ) (el eje y) de las resinas 1-8, así como para varias resinas comercialmente disponibles que tienen un índice de fluidez de 1,5 o menos y una densidad entre 0,916 y 0,930 g/cm<sup>3</sup>.

## Mejor modo de llevar a cabo la invención

55 La presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen una relación de índices de fluidez relativamente alto y un perfil multimodal en un gráfico de fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). Los copolímeros pueden prepararse en una película que tiene valores de impacto por dardo altos y buenas propiedades de rigidez con presiones en la extrusora disminuidas y a buenas velocidades de salida.

## 60 Sistema catalizador de la polimerización

65 El sistema catalizador de la polimerización usado en la presente invención comprenderá un único catalizador de metal de transición, pero puede comprender componentes adicionales tales como, aunque no de forma limitativa, un(os) soporte(s), activador(es) del catalizador, y modificador(es) del catalizador. La expresión "catalizador de metal de transición único" y expresiones similares significa que durante la preparación del sistema catalizador de la polimerización, solo se incluye un tipo de catalizador de metal de transición activo, y excluye sistemas catalizadores



de la polimerización que comprenden dos o más catalizadores de metales de transición activos diferentes tales como catalizadores mixtos y catalizadores dobles.

5 Preferentemente, el catalizador de metal de transición es un catalizador organometálico basado en un metal de transición del grupo 4. Por catalizador organometálico se entiende que el catalizador tendrá al menos un ligando en la esfera de coordinación del metal de transición que se une al metal mediante al menos un enlace carbono-metal. Dichos catalizadores pueden denominarse en conjunto "catalizadores orgánicos de metal de transición" o "catalizadores orgánicos de metal de transición del grupo 4" cuando está basado en un metal del grupo 4.

10 Preferentemente, el catalizador orgánico de metal de transición es un catalizador de sitio único basado en un metal del grupo 4 (donde el número se refiere a columnas en la Tabla Periódica de los Elementos utilizando la nomenclatura de la IUPAC). Este incluye titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores orgánicos de metal de transición más preferidos son los complejos metálicos del grupo 4 en su estado de oxidación más alto.

15 Un catalizador orgánico de metal de transición concreto que es especialmente útil en la presente invención es un catalizador orgánico de metal de transición del grupo 4 que comprende además un ligando de fosfinimina. Cualquier catalizador/compuesto/complejo organometálico que tenga un ligando de fosfinimina y que se pueda usar para preparar las composiciones de copolímero definidas y descritas adicionalmente a continuación (en la sección titulada "La composición del copolímero de etileno") se contempla para su uso en la invención actual. En la presente  
20 invención, los catalizadores orgánicos de metal de transición que tienen al menos un ligando de fosfinimina y que son activos en la polimerización de las olefinas a polímeros se denominan "catalizadores de fosfinimina".

Los catalizadores de metales de transición usualmente requieren la activación por una o más especies cocatalizadoras o activadoras del catalizador para proporcionar un polímero. Por lo tanto, los catalizadores de la  
25 polimerización de metales de transición se denominan algunas veces "precatalizadores".

En una realización preferida de la invención, el catalizador de fosfinimina se define por la fórmula:  $L(PI)MX_2$  donde M es un metal de transición del grupo 4 seleccionado entre Ti, Hf, Zr; PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido; y X es un ligando activable.  
30

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

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

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

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

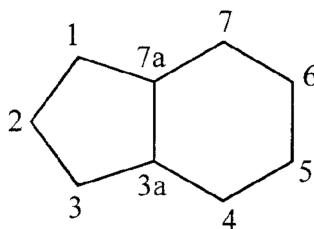
Tal como se usa en el presente documento, el término ligando "de tipo ciclopentadienilo" pretende incluir ligandos  
50 que contienen al menos un anillo de cinco carbonos que está unido al metal mediante unión  $\eta$ -5 (o en algunos casos  $\eta$ -3). Por tanto, el término "de tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido una o varias veces, indenilo no sustituido, indenilo sustituido una o varias veces, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido una o varias veces. También se contemplan versiones hidrogenadas de los ligandos de indenilo y fluorenilo para su uso en la presente invención, siempre que el anillo de cinco carbonos  
55 que se une al metal mediante la unión  $\eta$ -5 (o en algunos casos  $\eta$ -3) permanezca intacto. Una lista ilustrativa de sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, un ligando de indenilo (o una versión hidrogenada del mismo) y un ligando de fluorenilo (o una versión hidrogenada del mismo) incluye el grupo que consiste en un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  (cuyo radical hidrocarbilo puede estar no sustituido o sustituido adicionalmente, por ejemplo, por un haluro y/o un grupo hidrocarbilo; por ejemplo un radical hidrocarbilo  $C_{1-20}$  sustituido adecuado es un grupo pentafluorobencilo, tal como  $-CH_2C_6F_5$ ); un átomo de halógeno; un radical alcoxi  $C_{1-8}$ ; un radical arilo o ariloxi  $C_{6-10}$   
60 (cada uno de los cuales puede estar sustituido adicionalmente, por ejemplo, por un grupo haluro y/o hidrocarbilo); un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-8}$ ; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo  $C_{1-8}$ ; un radical sililo de la fórmula  $-Si(R')_3$  en la que cada  $R'$  se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi  $C_{1-8}$ , radicales arilo o ariloxi  $C_{6-10}$ ; y un radical germanilo de la fórmula  $-Ge(R')_3$  en la que  $R'$  es como se ha definido directamente  
65 anteriormente.

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

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

A menos que se indique otra cosa, el término "indenilo" (o "Ind" para abreviar) denota una estructura de anillo bicíclico completamente aromático.

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



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

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

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

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

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

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

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

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

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R<sup>2</sup>-Indenilo, donde el sustituyente R<sup>2</sup> es un grupo pentafluorobencilo (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-).

5 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R<sup>2</sup>-(Ind))M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>, donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en el que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

10 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R<sup>2</sup>-(Ind))M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de fluoruro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

15 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R<sup>2</sup>-(Ind))M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

20 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R<sup>2</sup>-(Ind)) Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub> donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en el que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos por al menos un átomo de fluoruro; y X es un ligando activable.

25 En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Ind)M(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>, donde M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Ind)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>, donde X es un ligando activable.

30 Aunque, no preferidos, otros catalizadores orgánicos de metal de transición que se pueden contemplar también para su uso en la presente invención incluyen catalizadores de metaloceno (que tienen dos ligandos de tipo ciclopentadienilo), y catalizadores de geometría restringida (que tienen un ligando de tipo amido y un ligando de tipo ciclopentadienilo). Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno, que pueden ser útiles o no, se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413, que se incorporan en el presente documento por referencia. Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de geometría restringida, que pueden ser útiles o no, se pueden encontrar en las patentes de Estados Unidos n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021, todas las cuales se incorporan en el presente documento por referencia en su totalidad.

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

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

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

El activador de catalizador (o simplemente el "activador" para abreviar) utilizado para activar el catalizador de polimerización de metal de transición puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.  
65

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

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

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

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

En una realización de la invención, el activador del catalizador es metilaluminoxano (MAO).

En una realización de la invención, el activador del catalizador es metilaluminoxano modificado (MMAO).

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

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

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

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

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

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

benceno(diazonio) tetraquis (1,2,2-trifluoroetenil)borato, tropilio tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, trifenilmetilio tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato, y benceno (diazonio)tetraquis (2,3,4,5-tetrafluorofenil)borato.

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

- 5 borato de N,N-dimetilaniliniotetraquispentafluorofenilo ("[Me<sub>2</sub>NHPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]");  
borato de trifenilmetilio tetraquispentafluorofenilo ("[Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]"); y  
y trispentafluorofenilboro.

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

Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores para el complejo organometálico.

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

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

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

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

El material de soporte, especialmente un óxido inorgánico, tiene, normalmente, un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm.

- 45 En una realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 µm. En otra realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cc/g y un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 µm.

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

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

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

- 65 Se pueden preparar soportes de aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico, utilizando

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

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

Como alternativa, un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice, se puede tratar con una o más sales del tipo: Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> como se enseña en la solicitud de patente canadiense en trámite junto con la presente n.º 2.716.772. También se contemplan soportes que han sido tratados químicamente de otro modo para su uso con los catalizadores y procesos de la presente invención.

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

#### Proceso de polimerización

Las composiciones de copolímeros de la presente invención se preparan preferentemente usando un único reactor, preferentemente un reactor de fase gaseosa única o de fase de suspensión. Se prefiere especialmente el uso de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición en un reactor de fase gaseosa única.

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

Los procesos en suspensión se llevan a cabo en presencia de un diluyente de hidrocarburo, tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un diluyente aromático o un cicloalcano. El diluyente puede ser también el comonomero de alfa-olefina usado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir butano normal y/o isobutano), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles con) el diluyente, pero el polímero no (en condiciones de polimerización). La temperatura de polimerización es, preferentemente, de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, lo más preferentemente de menos de aproximadamente 120 °C, normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de 15 a 45 atmósferas (de aproximadamente 220 a 660 psi o de aproximadamente 1500 a aproximadamente

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

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

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 600 psig (4140 KPa). En una realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 100 psig (690 kPa) a aproximadamente 500 psig (3448 kPa). En otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 200 psig (1379 kPa) a aproximadamente 400 psig (2759 kPa). En todavía otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 250 psig (1724 kPa) a aproximadamente 350 psig (2414 kPa).

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

El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado para la preparación de polietileno, pero también pueden emplearse otros monómeros (es decir, comonómeros). Los monómeros y comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C<sub>3-12</sub> respectivamente, donde las alfaolefinas C<sub>3-12</sub> están no sustituidas o sustituidas por hasta dos radicales alquilo C<sub>1-6</sub>, monómeros aromáticos de vinilo C<sub>8-12</sub> que están no sustituidos o sustituidos por hasta dos sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en radicales alquilo C<sub>1-4</sub>, diolefinas C<sub>4-12</sub> de cadena lineal o cíclicas que están no sustituidas o sustituidas por una radical alquilo C<sub>1-4</sub>. Ejemplos ilustrativos no limitantes de dichas alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metil estireno, p-terc-butil estireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitlopentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metileno-2-norborneno y 5-etilideno-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

La invención se dirige a un proceso de polimerización que implica la polimerización de etileno con uno o más de los comonómero(s) incluyendo comonómero(s) lineal(es) o ramificado(s) que tiene(n) de 3 a 8 átomos de carbono.

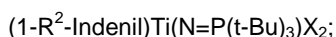
El proceso es también particularmente adecuado para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros de alfaolefina tales como propileno, buteno-1, penteno-1,4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, y estireno. Otros comonómeros para uso con etileno pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno y otros monómeros insaturados que incluyen monómeros de aldehído. También se pueden usar alfaolefinas y polienos o macrómeros superiores.

Se describe en el presente documento una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y, lo más preferente, de 4 a 10 átomos de carbono.

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

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

En una realización de la invención, el etileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes para formar un terpolímero y similares, los comonómeros preferidos son una combinación de monómeros, monómeros de alfaolefina que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, opcionalmente con al menos un monómero de dieno. Los terpolímeros preferidos incluyen combinaciones tales como etileno/buteno-1/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno/propileno/norbornadieno, etileno/propileno/1,4-hexadieno y similares. De acuerdo con la invención, un copolímero de etileno y al menos una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono se preparan en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización; teniendo el copolímero de etileno una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonómeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de distribución de la composición  $CDBI_{50}$  de 35 % en peso a 70 % en peso tal como se determina por TREF; en el que el sistema catalizador de la composición comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4; en el que el catalizador de fosfinimina del grupo 4 tiene la fórmula:



25 en la que  $R^2$  es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en el que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en el que X es un ligando activable;

30 en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende además un modificador del catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

35 En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina; un cocatalizador de alquilaluminóxano; un soporte; y un modificador del catalizador (que se describe adicionalmente a continuación).

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

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

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



Modificador de catalizador

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

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

El modificador de catalizador empleado comprende al menos un compuesto de amina de cadena larga representado  
 15 por la fórmula:  $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una  
 25 monoalcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula  $R^9R^{10}N((CH_2)_nOH)$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono en cualquier sitio,  $R^{10}$  es un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono en cualquier sitio y n es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 30 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N((CH_2)_nOH)((CH_2)_mOH)$ , donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono en cualquier sitio, y n y m son números enteros de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono en cualquier sitio, y x es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 35 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono en cualquier sitio, y x es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 40 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N((CH_2)_xOH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono en cualquier sitio, y n es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 45 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono en cualquier sitio.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo alquilo saturado lineal que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono en cualquier sitio.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos una dialcanolamina  
 50 sustituida de cadena larga representada por la fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 8 y 22 átomos de carbono en cualquier sitio.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende una dialcanolamina sustituida de  
 55 cadena larga representada por la fórmula:  $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende dialcanolaminas sustituidas de cadena  
 60 larga representadas por las fórmulas:  $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$  y  $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$ .

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende una mezcla de dialcanolaminas  
 sustituidas de cadena larga representadas por la fórmula:  $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene entre 8 y 18 átomos de carbono en cualquier sitio.

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

163™.

La cantidad de modificador del catalizador añadido a un reactor (u otro equipo de proceso asociado) se representa convenientemente en el presente documento como las partes por millón (ppm) de modificador del catalizador basado en el peso de copolímero producido.

La cantidad de modificador del catalizador incluida en un sistema catalizador de la polimerización se representa convenientemente en el presente documento como un porcentaje en peso (% en peso) del modificador del catalizador basado en el peso total del sistema catalizador de la polimerización (por ejemplo, el peso combinado del catalizador de metal de transición, el soporte inerte, el cocatalizador y el modificador del catalizador).

El modificador del catalizador se puede añadir a un reactor de polimerización de numerosas maneras. El modificador del catalizador se puede añadir a un sistema reactor por separado del sistema catalizador de la polimerización o puede combinarse con el sistema catalizador de la polimerización antes de alimentar la combinación a un sistema reactor.

Si se añade el modificador del catalizador al sistema catalizador de la polimerización antes de su adición a un reactor, a continuación el modificador del catalizador se puede añadir en cualquier punto durante la preparación del sistema catalizador de la polimerización. Por tanto, un catalizador de metal de transición, al menos un activador, al menos un soporte inerte y al menos un modificador del catalizador pueden combinarse en cualquier orden para formar un sistema catalizador de la polimerización adecuado para su uso en la presente invención. En realizaciones específicas de la invención: el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte después de añadir el catalizador del metal de transición y el cocatalizador; el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte antes de añadir el catalizador del metal de transición o el cocatalizador; el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte después del catalizador del metal de transición pero antes del cocatalizador; el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte después del cocatalizador pero antes del catalizador del metal de transición. Asimismo, el modificador del catalizador se puede añadir en porciones durante cualquier etapa de la preparación del sistema catalizador de la polimerización.

El modificador del catalizador puede incluirse en el sistema catalizador de la polimerización (o, cuando sea adecuado, añadirse a un componente o componentes del sistema catalizador de la polimerización que pueden comprender un catalizador de metal de transición, el soporte inerte y el cocatalizador) de cualquier manera adecuada. A modo de ejemplo no limitante, el modificador del catalizador puede mezclarse en seco (si es un sólido) con un sistema catalizador de la polimerización (o un componente del sistema catalizador de la polimerización) o puede añadirse puro (si el modificador del catalizador es un líquido) o se puede añadir como solución o suspensión en un disolvente o diluyente de hidrocarburo adecuado, respectivamente. El sistema catalizador de la polimerización (o los componentes del sistema catalizador de la polimerización) pueden igualmente ponerse en solución o prepararse en una suspensión usando respectivamente disolventes o diluyentes adecuados, seguido de la adición del modificador del catalizador (como un sólido o líquido puro o como una solución o una suspensión en disolventes o diluyentes adecuados) o viceversa. Como alternativa, el modificador del catalizador puede depositarse en un soporte separado y el modificador de catalizador soportado resultante mezclado seco o en una suspensión con el sistema catalizador de la polimerización o un componente del sistema catalizador de la polimerización).

En una realización de la presente invención, el modificador del catalizador se añade a un sistema catalizador de la polimerización que ya comprende el único catalizador de metal de transición, el soporte inerte y el cocatalizador. Se puede añadir el modificador de la polimerización al sistema catalizador de la polimerización fuera de línea y antes de la adición del sistema catalizador de la polimerización a la zona de polimerización, o se puede añadir el modificador del catalizador al sistema catalizador de la polimerización, o a los componentes en la ruta de un reactor de polimerización.

El modificador del catalizador se puede alimentar a un sistema reactor usando cualquier método adecuado conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, el modificador del catalizador se puede alimentar a un sistema reactor como una solución o como una suspensión en un disolvente o diluyente adecuado, respectivamente. Los disolventes o diluyentes adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por las personas expertas en la materia y generalmente incluyen disolventes aromáticos, parafinas y compuestos cicloparafínicos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, queroseno y similares. Los ejemplos específicos adicionales incluyen, aunque no de forma limitativa, hexano, heptanos, isopentano y mezclas de los mismos. Como alternativa, el modificador del catalizador se puede añadir a un material de soporte inerte y luego alimentar a un reactor de polimerización como una alimentación seca o una alimentación en suspensión. El modificador del catalizador se puede alimentar en diversas localizaciones en un sistema reactor. Cuando se considera un proceso de lecho fluidizado, por ejemplo, el modificador del catalizador puede alimentarse directamente a cualquier área de la zona de reacción (por ejemplo, cuando se añade como una solución) o cualquier área de la zona de arrastre o puede alimentarse a cualquier área dentro del bucle de reciclado, donde dichas áreas son sitios eficaces en los que alimentar un modificador de catalizador.

Cuando se añade como una solución o mezcla respectivamente con un disolvente o diluyente, El modificador del

catalizador puede recuperarse, por ejemplo, desde 0,1 a 30 % en peso de la solución o la mezcla, o desde 0,1 a 20 % en peso, o desde 0,1 a 10 % en peso, o desde 0,1 a 5 % en peso o desde 0,1 a 2,5 % en peso o desde 0,2 a 2,0 % en peso, aunque una persona experta en la materia reconocerá que además se pueden usar también intervalos posiblemente más amplios y, por tanto, la invención no debe limitarse a este respecto.

5 Se puede añadir el modificador del catalizador a un reactor con todos o parte de uno o más de los monómeros o el gas del ciclo.

10 Se puede añadir el modificador del catalizador a un reactor a través de una línea de alimentación exclusiva o se puede añadir a cualquier corriente de alimentación conveniente, incluyendo una corriente de alimentación de etileno, una corriente de alimentación de comonomero, una línea de alimentación del catalizador o una línea de reciclado.

15 El modificador del catalizador puede alimentarse a una localización en un sistema de lecho fluidizado de una manera continua o intermitente.

20 En una realización de la invención, la velocidad de adición de un modificador del catalizador a un reactor se programará usando niveles estáticos del reactor medidos (u otros indicadores principales tales como la temperatura del reactor) como entradas de la programación, con el fin de mantener un nivel constante o predeterminado de estática (o por ejemplo, la temperatura) en un reactor de polimerización.

25 Se puede añadir el modificador del catalizador a un reactor en un momento anterior, después o durante el inicio de la reacción de polimerización

30 Se puede añadir el modificador del catalizador al sistema del catalizador de la polimerización o a uno o más componentes del sistema del catalizador de la polimerización (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina, soporte inerte, o cocatalizador) en la ruta de una zona de reacción.

35 En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado desde el sistema catalizador de la polimerización. Más normalmente, se añade por tanto pulverizando una solución o mezcla del modificador del catalizador directamente en una zona de reacción.

40 En una realización de la invención, el modificador se incluye (combinado) con el sistema del catalizador de la polimerización antes de añadir la combinación directamente a una zona de reacción.

45 En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade a un lecho de siembra del polímero presente en un reactor antes de comenzar la reacción de polimerización mediante la introducción de un catalizador.

50 En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un sistema catalizador de la polimerización, y el modificador del catalizador se añade como una mezcla con un hidrocarburo inerte.

55 En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un sistema catalizador de la polimerización, y el modificador del catalizador se añade como una mezcla con un hidrocarburo inerte, y se añade durante una reacción de polimerización.

60 La cantidad total de modificador del catalizador que se puede alimentar a un reactor y/o incluirse en el sistema catalizador de la polimerización no está específicamente limitada, pero no debe exceder de una cantidad que ocasione que la actividad del sistema catalizador orgánico basado en el metal de transición disminuya por debajo de lo que sería comercialmente aceptable.

65 A este respecto, la cantidad de modificador del catalizador alimentada a un reactor no excederá generalmente de aproximadamente 150 ppm, o 100 ppm, o 75 ppm, o 50 ppm, o 25 ppm (partes por millón basándose en el peso del (co)polímero que se está produciendo) mientras que la cantidad del modificador del catalizador incluida en el sistema catalizador de la polimerización no excederá generalmente de aproximadamente 10 por ciento en peso (basándose en el peso total del sistema catalizador de la polimerización, incluyendo el modificador del catalizador).

70 En realizaciones de la invención, el modificador del catalizador que alimenta a un reactor será de 150 a 0 ppm, e incluye intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, aunque no de forma limitativa, de 150 a 1 ppm, o de 150 a 5 ppm, o de 100 a 0 ppm, o de 100 a 1 ppm, o de 100 a 5 ppm, o de 75 a 0 ppm, o de 75 a 1 ppm, o de 75 a 5 ppm, o de 50 a 0 ppm, o de 50 a 1 ppm, o de 50 a 5 ppm, o de 25 a 0 ppm, o de 25 a 1 ppm, o de 25 a 5 ppm (partes por millón en peso del polímero que se está produciendo).

75 En realizaciones de la invención, la cantidad del modificador del catalizador incluida en el sistema catalizador de la polimerización será de 0 a 10 por ciento en peso, e incluye intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, aunque no de forma limitativa, de 0 a 6,0 por ciento en peso, o de 0,25 a 6,0 por ciento en peso, o de 0 a 5,0 por ciento en peso, o de 0,25 a 5,0 por ciento en peso, o de 0 a 4,5 por ciento en peso, o de 0,5 a 4,5 por ciento en

peso, o de 1,0 a 4,5 por ciento en peso, o de 0,75 a 4,0 por ciento en peso, o de 0 a 4,0 por ciento en peso, o de 0,5 a 4,0 por ciento en peso, o de 1,0 a 4,0 por ciento en peso, o de 0 a 3,75 por ciento en peso, o de 0,25 a 3,75 por ciento en peso, o de 0,5 a 3,5 por ciento en peso, o de 1,25 a 3,75 por ciento en peso, o de 1,0 a 3,5 por ciento en peso, o de 1,5 a 3,5 por ciento en peso, o de 0,75 a 3,75 por ciento en peso, o de 1,0 a 3,75 por ciento en peso (% en peso es el porcentaje en peso del modificador del catalizador basándose en el peso total del sistema catalizador de la polimerización; por ejemplo, el peso combinado de un catalizador orgánico de metal de transición, un soporte inerte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador).

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

Los modificadores del catalizador comercialmente disponibles contienen algunas veces cantidades inaceptables de agua para su uso con catalizadores de la polimerización. Por consiguiente, el modificador del catalizador se puede tratar con una sustancia que elimina el agua (por ejemplo, mediante reacción con esta, para formar productos inertes, o adsorción o métodos de adsorción), tal como un secuestrante de alquilo metálico o tamices moleculares. Véase, por ejemplo, la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0184124 para el uso de un compuesto secuestrante para eliminar agua de un agente antiestático de carboxilato metálico. De manera alternativa, y preferentemente, se puede secar un modificador del catalizador a presión reducida y temperaturas elevadas para reducir la cantidad de agua presente (véanse los ejemplos de la siguiente sección). Por ejemplo, se puede tratar un modificador del catalizador con temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos 10 °C por encima de la temperatura ambiente o a temperatura ambiente) bajo presión reducida (por ejemplo, por debajo de la presión atmosférica) para eliminar mediante destilación el agua, como se puede conseguir utilizando una bomba de vacío dinámica.

#### Secuestrantes

Opcionalmente, se añaden secuestrantes al proceso de polimerización. La presente invención se puede llevar a cabo en presencia de cualquier secuestrante o secuestrantes adecuados. Los secuestrantes son bien conocidos en la técnica.

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

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

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

#### La composición del copolímero de etileno

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

En la presente invención, las composiciones del copolímero de etileno son preferentemente mezclas no poliméricas, pero opcionalmente, se pueden usar como un componente en una mezcla polimérica. La expresión "mezcla

polimérica" significa en el presente documento una mezcla seca de dos polímeros similares o diferentes, mezclas en reactores que surgen del uso de sistemas multicatalizadores o sistemas de catalizadores mixtos en una zona de un único reactor, y mezclas que son el resultado del uso de un catalizador en al menos dos reactores que funcionan en diferentes condiciones de polimerización, o mezclas que implican el uso de al menos dos catalizadores distintos en uno o más reactores bajo las mismas o diferentes condiciones (por ejemplo, una mezcla resultante de reactores en serie funcionando en diferentes condiciones o con diferentes catalizadores).

Preferentemente, las composiciones de copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y una alfa olefina seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En realizaciones de la invención, la composición del copolímero de etileno comprenderá al menos 75 % en peso de unidades de etileno o al menos 80 % en peso de unidades de etileno o al menos 85 % en peso de unidades de etileno, siendo el resto una unidad de alfaolefina, basándose en el peso de la composición de copolímero de etileno.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez ( $I_2$ ) de entre 0,1 a 1,0 g/10 min, o menos de 1,0 g/10 min, o de 0,1 a menos de 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 0,9 g/10 min, o de 0,25 a 0,80 g/10 min, o de 0,2 a 0,9 g/10 min, o de 0,20 a 0,85 g/10 min, o de 0,25 a 0,85 g/10 min.

El copolímero de etileno tendrá una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 0,917 g/cc a 0,930 g/cc, o de 0,916 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,926 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,925 g/cc, o de 0,917 g/cc a 0,923 g/cc, o de 0,918 a 0,930 g/cc, o de 0,918 a 0,928 g/cc (nota: "g" representa gramos; "cc" representa centímetro cúbico,  $\text{cm}^3$ ).

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

El copolímero de etileno de la presente invención pueden tener un perfil unimodal, unimodal amplio, bimodal o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "unimodal" se define en el presente documento que significa que habrá solo un pico o máximo significativo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye un perfil unimodal amplio. Por el término "bimodal" se entiende que además de un primer pico, existirá un pico secundario u hombro que representa un componente de pesos moleculares mayores o menores (es decir, la distribución de pesos moleculares, se puede decir que tiene dos máximos en una curva de distribución de pesos moleculares). Como alternativa, el término "bimodal" indica la presencia de dos máximos en una curva de distribución de pesos moleculares generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "multimodal" denota la presencia de dos o más, normalmente más de dos, máximos en una curva de distribución del peso molecular generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99.

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

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 30.000 a 250.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 50.000 a 200.000 o de 50.000 a 175.000 o de 75.000 a 150.000 o de 80.000 a 125.000.

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

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular promediado en Z ( $M_z$ ) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 50.000 a 1.000.000, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 75.000 a 750.000 o de 100.000 a 500.000 o de 100.000 a 400.000 o de 125.000 a 375.000 o de 150.000 a 350.000, o de 175.000 a 325.000.

En realizaciones de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 3,6 a 6,5, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 3,6 a 6,0, o de 3,6 a 5,5, o de 4,0 a 6,0, o de 4,0 a 5,5.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá una distribución de pesos moleculares promediada

en  $Z (M_z/M_w)$  tal como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 2,0 a 5,5, incluyendo intervalos más estrechos dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 2,0 a 5,0, o de 2,0 a 4,5, o de 2,0 a 4,0, o de 2,0 a 2,5, o de 2,0 a 3,0.

5 El copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero inverso (es decir "reverso") o parcialmente inverso tal como se mide usando GPC-FTIR. Si la incorporación de comonomero disminuye con el peso molecular, tal como se mide usando GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonomero es aproximadamente constante con el peso molecular, tal como se mide usando GPC-FTIR, la distribución del comonomero se describe como "plana" o "uniforme". Las expresiones "distribución de comonomero inversa" y "distribución de comonomero parcialmente inversa" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el copolímero, hay uno o más componentes del peso molecular más alto que tienen una incorporación de comonomero mayor que en uno o más segmentos de peso molecular menor. La expresión "distribución de comonomero inversa (d)" se usa en el presente documento de modo que significa, que a lo largo del intervalo de pesos moleculares del copolímero de etileno, los contenidos de comonomero para las diversas fracciones poliméricas no son aproximadamente uniformes y las fracciones de peso molecular más alto de los mismos tienen contenidos de comonomero proporcionalmente más altos (es decir, si la incorporación de comonomero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "inversa" o "invertida"). Donde la incorporación del comonomero aumenta al aumentar el peso molecular y luego disminuye, la distribución del comonomero todavía se considera "inversa", pero también puede describirse como "parcialmente inversa".

20 En una realización de la invención, el primer copolímero de polietileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero invertido tal como se mide usando GPC-FTIR.

25 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomeros tal como se determina mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición:

SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000 es un número positivo o superior a 1,0;

30 donde SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomeros tal como se determina mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición:

SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000 > 2,0;

40 donde SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

45 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomeros tal como se determina mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición:

SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000 > 5,0;

50 donde SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

55 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomeros tal como se determina mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición:

SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000 > 6,0;

60 donde SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

65 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomeros tal como se determina mediante GPC-FTIR que satisface la siguiente condición:

SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000 > 7,0;

donde SCB/1000C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por mil carbonos y MW es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un

cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

El copolímero de etileno tendrá una relación de índices de fluidez (el  $MFR = I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, o de 36 a 50, o de 36 a 48, o de 36 a 46, o de 35 a 50, o de más de 35 a menos de 50 o de más de 35 a 50.

5 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 35 a 50. En una realización de la invención, el copolímero de polietileno tiene una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50. En una realización de la invención, el copolímero de polietileno tiene una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 55.

10 El copolímero de etileno tendrá un índice de amplitud de la distribución de la composición  $CDBI_{50}$ , tal como se determina mediante fraccionamiento por elución mediante temperatura (TREF), de 35 a 70 % en peso. En realizaciones de la invención, el copolímero tendrá un  $CDBI_{50}$  de 40 % a 70 %, o 45 % a 70 %, o de 45 % a 65 %, o de 45 a 60 %, o de 45 % a 69 %, o de 50 % a 69 %, o de 50 % a 70 %, o de 50 % a 66 %, o de 50 % a 65 %, o de 50 % a 60 %, o de 55 % a 70 %, o de 55 a 65 %, o de 60 % a 70 %, o de 60 % a 65 % (en peso).

15 En una realización de la invención, el copolímero de polietileno tiene un  $CDBI_{50}$  de 45 a 69 % en peso.

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

25 En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 10 a 30 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 10 a 25 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 10 a 22,5 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 12,5 a 25 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 12,5 a 22,5 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 12,5 a 20,0 °C tal como se determina mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de  $T(75)-T(25)$  de 10,0 a 20 °C tal como se determina mediante TREF.

35 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un parámetro  $ade_{CY}$  (denominado también el exponente de cizallamiento de Carreau-Yasuda) de 0,01 a 0,4, o de 0,05 a 0,4, o de 0,05 a 0,3, o de 0,01 a 0,3, o de 0,01 a 0,25, o de 0,05 a 0,25.

40 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de adelgazamiento por cizallamiento normalizado,  $SHI @0,1 \text{ rad/s}$  (es decir, el  $\eta^*_{0,1}/\eta_0$ ) de 0,001 a 0,90, o de 0,001 a 0,8, o de 0,001 a 0,5, o menos de 0,9, o menos de 0,8, o menos de 0,5, o menos de 0,35.

45 El copolímero de etileno tendrá un perfil de TREF, tal como se mide mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura, que es multimodal, que comprende al menos dos máximos o picos de intensidad de elución.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura igual o inferior a 40 °C, menor del 5 % en peso, tal como se determina por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF).

50 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C, de 5 a 45 % en peso, tal como se determina por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C, de 5 a 40 % en peso, tal como se determina por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 °C, de 5 a 35 % en peso, tal como se determina por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). En una realización de la invención, de 5 a 30 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, de 10 a 30 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, de 5 a 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, de 10 a 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, de 12 a 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, de 10 a 22,5 % en peso del copolímero de etileno estará representado dentro de un intervalo de temperatura de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF.

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

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

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

15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 60 °C a 82 °C, T(media) es de 75 °C a 90 °C pero es mayor que T(baja) y T(alta) es de 90 °C a 100 °C pero es mayor que T(baja). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 62 °C a 82 °C, T(media) es de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta); en el que T(baja) se produce de 64 °C a 82 °C, T(media) se produce de 78 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) se produce de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(media) y T(alta); en el que T(baja) se produce de 64 °C a 82 °C, T(media) se produce de 78 °C a 87 °C pero es mayor que T(baja) y T(alta) se produce de 90 °C a 96 °C pero es mayor que T(media).

30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 82 °C, T(media) es de 75 °C a 90 °C pero es mayor que T(baja) y T(alta) es de 90 °C a 100 °C pero es mayor que T(media). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 65 °C a 75 °C, T(media) es de 76 °C a 89 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.

35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 65 °C a 75 °C, T(media) es de 76 °C a 87 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.

40 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde T(baja) es de 65 °C a 75 °C, T(media) es de 75 °C a 85 °C pero es mayor que T(media), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.

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

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

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

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

65 En una realización de la invención, el copolímero tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos (o



picos) de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), donde la intensidad de los picos a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T (med); y donde T (med.)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C; y donde T(alta)-T(med) es de 5 °C a 15 °C; y donde T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C.

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

15 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(med)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C o de 5 °C a 20 °C; o de 5 °C a 15 °C o de 7 °C a 15 °C.

20 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 75 °C, T(med) es de 76 °C a 86 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(med)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C o de 5 °C a 20 °C; o de 5 °C a 15 °C o de 7 °C a 15 °C.

25 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(alta)-T(med) es de 3 °C a 20 °C, o de 3 °C a 17 °C, o de 3 °C a 15 °C, o de 5 °C a 20 °C, o de 5 °C a 17 °C, o de 5 °C a 15 °C, o de 7 °C a 17 °C, o de 7 °C a 15 °C o de 10 °C a 17 °C, o de 10 °C a 15 °C.

30 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 75 °C, T(med) es de 76 °C a 86 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(alta)-T(med) es de 3 °C a 20 °C o de 3 °C a 17 °C, o de 3 °C a 15 °C o de 5 °C a 20 °C o de 5 °C a 17 °C o de 5 °C a 15 °C o de 7 °C a 17 °C o de 7 °C a 15 °C o de 10 °C a 17 °C, o de 10 °C a 15 °C.

40 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 64 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C, o de 15 °C a 30 °C, o de 17 °C a 30 °C, o de 15 °C a 27 °C, o de 17 °C a 27 °C, o de 20 °C a 30 °C o de 20 °C a 27 °C.

45 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres picos (o picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta), donde T(baja) es de 65 °C a 75 °C, T(med) es de 76 °C a 86 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C y donde la intensidad del pico a T(baja) y T(alta) es mayor que la intensidad del pico a T(med); y donde T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C, o de 15 °C a 30 °C, o de 17 °C a 30 °C, o de 15 °C a 27 °C, o de 17 °C a 27 °C, o de 20 °C a 30 °C o de 20 °C a 27 °C.

50 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene dos picos de fusión tal como se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

55 En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisfará la condición:

$$(CDBI_{50} - 3) \leq [15/(a + 0,12)];$$

60 donde el  $CDBI_{50}$  es el índice de amplitud de la distribución de la composición en % en peso, determinado por el análisis de TREF y "a" es el exponente de cizallamiento de Carreau-Yasuda determinado por el análisis mecánico dinámico (DMA).

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

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de potenciación de la procesabilidad (x)

de al menos 1,0, donde el índice de potenciación de la procesabilidad (x) se define por:

$$x = 96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)] / \delta^{xO}$$

5 donde  $\delta^{xO}$  es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de van Gorp-Palmen (VGP) tal como se determina mediante el análisis mecánico dinámico (DMA), MFR es la relación de índices de fluidez  $I_{21}/I_2$ ,  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso y  $M_n$  es el peso molecular promedio en número determinado mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC).

10 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de potenciación de la procesabilidad (x) de más de 1,0 y menos de 1,50.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de potenciación de la procesabilidad (x) de más de 1,0 y menos de 1,30.

15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de potenciación de la procesabilidad (x) de más de 1,0 y menos de 1,20.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisfará la condición:

$$20 \quad \delta^{xO} \leq 96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)]$$

25 donde  $\delta^{xO}$  es el ángulo de fase de cruce a una frecuencia de 1,0 rad/s en un gráfico VGP tal como se determina mediante el análisis mecánico dinámico (DMA), MFR es la relación de índices de fluidez  $I_{21}/I_2$ ,  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso y  $M_n$  es el peso molecular promedio en número determinado mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface la siguiente relación:  $(M_w/M_n) \geq 68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ .

30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface la siguiente relación:  $\delta^{xO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ , donde  $\delta^{xO}$  es el ángulo de fase de cruce de un gráfico de Van Gorp-Palmen (VGP) determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y  $CDBI_{50}$  es el índice de amplitud de distribución del comonomero según se determina mediante análisis de TREF.

35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno satisface ambas de las siguientes relaciones:  $(M_w/M_n) \geq 68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  y  $\delta^{xO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ .

#### 40 Producción de película

El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de película de plástico. El proceso emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el plástico fundido y lo fuerza a través de un troquel anular. Las temperaturas de extrusión típicas son de 330 a 500 °F (165,65 a 260,00 °C), especialmente de 350 a 460 °F (176,67 a 237,78 °C).

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

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

65 Generalmente se considera deseable un equilibrio de la orientación molecular de la "dirección de la máquina" ("MD")

y dirección transversal ("TD"), que es perpendicular a MD), para las películas asociadas con la invención (por ejemplo, resistencia al impacto por dardo, las propiedades de desgarro en la dirección de la máquina y en la dirección transversal se pueden ver afectadas).

- 5 Por tanto, se reconoce que estas fuerzas de estiramiento sobre la "burbuja" pueden afectar a las propiedades físicas de la película acabada. En particular, se sabe que la "relación de soplado" (es decir, la relación entre el diámetro de la burbuja soplada y el diámetro del molde anular) puede tener un efecto significativo sobre la resistencia al impacto por dardo y la resistencia al desgarro de la película terminada.
- 10 La descripción anterior se refiere a la preparación de películas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse mediante 1) un proceso de "coextrusión" que permite introducir más de una corriente de polímero fundido en un molde anular que da como resultado una membrana de película multicapa o 2) un proceso de laminación en el que las capas de película se laminan juntas.
- 15 En una realización de la invención, las películas de la presente invención se preparan utilizando el procedimiento de película soplada descrito anteriormente.

Un proceso alternativo es el denominado proceso de película colada, en el que el polietileno se funde en una extrusora, a continuación se hace pasar a través de un molde de hendidura lineal, "moldeando" de este modo una película plana delgada. La temperatura de extrusión para la película colada es normalmente algo más caliente que la utilizada en el proceso de película soplada (con temperaturas normalmente operativas de 450 a 550 °F (232,22 a 287,78 °C)). En general, la película fundida se enfría (inactiva) más rápidamente que la película soplada.

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

#### Aditivos

La composición de copolímero de etileno utilizada en la invención actual para preparar películas, también pueden contener aditivos, tales como, por ejemplo, antioxidantes primarios (tales como fenoles impedidos, incluyendo vitamina E); antioxidantes secundarios (tales como fosfitos y fosfonitos); agentes de nucleación, plastificantes o auxiliares de proceso del polímero PPA (por ejemplo, fluoroelastómero y/o auxiliar de proceso unido a polietilenglicol), secuestrantes ácidos, estabilizantes, agentes anticorrosión, agentes de soplado, otros absorbentes de la luz ultravioleta tales como antioxidantes rompedores de cadena, etc., inactivadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, pigmentos, colorantes y cargas, y agentes de curado tales como peróxido.

Estos y otros aditivos comunes en la industria de la poliolefina pueden estar presentes en las composiciones de copolímeros entre 0,01 y 50 % en peso en una realización y de 0,1 a 20 % en peso en otra realización, y de 1 a 5 % en peso en otra realización más, en la que un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de % en peso con cualquier límite inferior de % en peso.

En una realización de la invención, antioxidantes y estabilizantes tales como fosfitos orgánicos y antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en las composiciones de copolímeros ente 0,001 a 5 % en peso en una realización y de 0,01 a 0,8 % en peso en otra realización, y de 0,02 a 0,5 % en peso en otra realización más. Los ejemplos no limitantes de fosfitos orgánicos que son adecuados son tris (2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168) y tris(nonilfenil)fosfito (WESTON 399). Los ejemplos no limitantes de antioxidantes fenólicos incluyen 3,5 di-t-butil-4-hidroxihipocinamato de octadecilo (IRGANOX 1076) y tetraquis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritilo (IRGANOX 1010); y 1,3,5-Tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-isocianurato (IRGANOX 3114).

Las cargas pueden estar presentes en la composición del copolímero de etileno entre 0,1 a 50 % en peso en una realización y de 0,1 a 25 % en peso de la composición en otra realización y de 0,2 a 10 % en peso en otra realización más. Las cargas incluyen, aunque no de forma limitativa, dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitados o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de cinc, litopona, circonio, corindón, espinela, apatita, polvo de Barytes, sulfato de bario, magnesita, negro de carbono, dolomita, carbonato de calcio, talco y compuestos de hidrotalcita de los iones Mg, Ca, o Zn con Al, Cr o Fe y CO<sub>3</sub> y/o HPO<sub>4</sub>, hidratados o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio hidroclicórido, fibras de vidrio, arcillas, alúmina y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, cromo, ignífugos de fósforo y bromados, trióxido de antimonio, sílice, sílicona y mezclas de los mismos. Estas cargas pueden incluir cualesquiera otras cargas y cargas porosas y soportes que son conocidos en la técnica.

Pueden estar también presentes sales de ácidos grasos en las composiciones de copolímeros. Dichas sales pueden estar presentes de 0,001 a 2 % en peso en la composición del copolímero y en una realización, y de 0,01 a 1 % en peso en otra realización. Los ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido erúxico, metales adecuados incluyendo Li, Na, Mg,

Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb y así sucesivamente. Las sales de ácidos grasos deseables se seleccionan de estearato de magnesio, estearato de calcio, estearato de sodio, estearato de cinc, oleato de calcio, oleato de cinc y oleato de magnesio.

5 Con respecto al proceso físico de producir la mezcla del copolímero de etileno y uno o más aditivos, debe producirse una mezcla suficiente para asegurar que se producirá una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto acabado. El copolímero puede estar en cualquier forma física cuando se usa para mezclarse con uno o más aditivos. En una realización, los gránulos del reactor, definidos como los gránulos de polímero que se aíslan del reactor de polimerización, se usan para mezclarse con los aditivos. Los gránulos del reactor tienen un diámetro promedio de 10  
10  $\mu\text{m}$  a 5 mm, y de 50  $\mu\text{m}$  a 10 mm en otra realización. Como alternativa, el copolímero de etileno está en forma de gránulos, tales como, por ejemplo, teniendo un diámetro promedio de 1 mm a 6 mm que se forman a partir de la extrusión en estado fundido de los gránulos del reactor.

15 Un método para mezclar los aditivos con el copolímero de etileno es poner en contacto los componentes en un mezclador u otros medios físicos de mezcla, estando el copolímero en forma de gránulos de reactor. Esto se puede seguir, si se desea, mediante mezcla en estado fundido en una extrusora. Otro método de mezclar los componentes es fundir la mezcla de los gránulos del copolímero con los aditivos directamente en una extrusora, o cualquier otro medio de mezcla por fusión.

20 Propiedades de la película.

La película, o capa de película de la presente invención se prepara a partir de los copolímeros de etileno definidos como anteriormente. En general, se mezcla un aditivo como se ha descrito anteriormente con el copolímero de etileno antes de la producción de la película. Los copolímeros y películas de etileno tienen un equilibrio de las  
25 propiedades de procesamiento y mecánicas. Por consiguiente, las películas de la presente invención tendrán una resistencia al impacto por dardo de  $\geq 500$  g/mil, un módulo secante en la DM del 1 % de más de 150 MPa, y un módulo secante en la DT del 1 % de más de 175 MPa en combinación con buenas velocidades de salida del procesamiento de la película.

30 En realizaciones de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de  $\geq 500$  g/, o  $\geq 550$  g/mil, o  $\geq 600$  g/mil. En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 500 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 500 g/mil a 700 g/mil. En otra realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 550 g/mil a 750 g/mil. En todavía otra  
35 realización más de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 600 g/mil a 750 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 600 g/mil a 700 g/mil. En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto por dardo de 550 g/mil a 700 g/mil.

En realizaciones de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD (desgarro en la DM/desgarro en la DT) inferior a 0,75, o  $\leq 0,70$ , o  $\leq 0,60$ , o  $\leq 0,50$ , o  $\leq 0,40$ , o  $\leq 0,45$ ; o  $\leq 0,35$ . En otra realización  
40 de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,10 a 0,75. En otra realización adicional de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,1 a 0,6. En otra realización más de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,2 a 0,55. En otra realización más adicional de la invención, la película tendrá una relación de desgarro de MD a desgarro de TD de 0,2 a 0,50.

45 En realizaciones de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de  $\geq 150$  MPa, o  $\geq 160$  MPa, o  $\geq 175$  mPa, o  $\geq 180$  MPa, o  $\geq 190$  MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 150 MPa, a 250 MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un  
50 módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 160 MPa, a 240 MPa. En otra realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 170 MPa, a 230 MPa. En otra realización adicional de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 180 MPa, a 220 MPa.

55 En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de  $\geq 175$  MPa, o  $\geq 180$  MPa, o  $\geq 190$  MPa, o  $\geq 200$  MPa. En una realización de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 180 MPa a 260 MPa. En otra realización adicional de la invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 190 MPa a 250 MPa. En otra realización de la  
60 invención, una película de 1 mil tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 200 MPa a 240 MPa.

La película o capa de película puede, a modo de ejemplo, tener un espesor total que varía de 0,5 mil a 4 mil (nota: 1 mil = 0,254 mm), que dependerá, por ejemplo, de la separación del molde utilizada durante la fundición de película o soplado de película.  
65

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

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

Únicamente a modo de ejemplo, el espesor de las películas multicapa puede ser de aproximadamente 0,5 mil a aproximadamente 10 mil de espesor total.

### Ejemplos

#### 20 General

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

El índice de fluidez,  $I_2$ , en g/10 min se determinó sobre un Plastómero Tinius Olsen (Modelo MP993) de acuerdo con el Procedimiento A de la norma ASTM D1238 a 190 °C (Funcionamiento manual) con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fluidez,  $I_{10}$ , se determinó de acuerdo con el Procedimiento A de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos. El índice de fluidez de carga alta,  $I_{21}$ , en g/10 se determinó de acuerdo con el Procedimiento A de la norma ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos. La relación de índices de fluidez (denominada en ocasiones proporción de fluidez) es  $I_{21}/I_2$ .

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cc) de acuerdo con la norma ASTM D1928.

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

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

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

Se determinaron los hexanos extraíbles usando placas moldeadas por compresión de acuerdo con la norma ASTM D5227.

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

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

Los procedimientos de TREF descritos anteriormente son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden usarse para determinar la modalidad de un perfil de TREF, un  $CDBI_{50}$ , un % en peso del copolímero que eluye a o por debajo de 40 °C, un % en peso del copolímero que eluye a o por debajo de 100 °C, un % en peso del copolímero que eluye a de 90 °C a 105 °C, un valor de  $T(75)-T(25)$ , así como las temperaturas o intervalos de temperatura en los que se producen máximos de elución (picos de elución).

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

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

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

Los datos de viscosidad compleja  $|\eta^*(\omega)|$  frente a la frecuencia ( $\omega$ ) se ajustaron a continuación en la curva utilizando el modelo empírico modificado de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de corte cero  $\eta_0$ , el tiempo de relajación viscosa característico  $\tau_\eta$ , y la amplitud del parámetro  $a$  de reología. el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado utilizado es del siguiente modo:

5

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

en el que:  $|\eta^*(\omega)|$  = magnitud de la viscosidad de corte compleja;  $\eta_0$  = viscosidad de corte cero;  $\tau_\eta$  = tiempo de relajación característico;  $a$  =  $a$  = "amplitud" del parámetro de reología (que también se denomina "exponente de cizallamiento de Carreau-Yasuda" o el "parámetro  $a$  de CY" o simplemente el "parámetro  $a$ " en la presente invención);  $n$  = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada a 2/11; y  $\omega$  = frecuencia angular de deformación del cizallamiento oscilatorio. Los detalles del significado e interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Volumen 1, *Fluid Mechanics*, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987); cada una de ellas incorporada en el presente documento por referencia en su totalidad.

10

15

El índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI) se determinó de acuerdo con el método proporcionado en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2011/0212315: El SHI se define como  $SHI(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta_0$  para cualquier frecuencia dada ( $\omega$ ) para la medición de la viscosidad dinámica, en la que  $\eta_0$  es la viscosidad de corte cero a 190 °C determinada a través de la regla empírica de Cox-Merz.  $\eta^*$  es la viscosidad compleja a 190 °C determinable por cizallamiento dinámica (sinusoidal) o deformación de un copolímero según se determina en un reómetro rotacional Rheometrics SR5 Stress usando geometría de placa paralela. De acuerdo con la regla de Cox-Merz, cuando la frecuencia ( $\omega$ ) se expresa en unidades de radianes, a velocidades de cizallamiento bajas, el valor numérico  $\eta^*$  es igual al de las mediciones convencionales en capilares de cizallamiento bajo basadas en la viscosidad intrínseca. La persona experta en el campo de la reología está muy versada en la determinación de  $\eta_0$  de este modo.

20

25

Las películas de los presentes ejemplos se realizaron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Utilizando para la masa un diámetro de molde de 4 pulgadas (10,16 cm) y una separación del molde de 35 o 100 mil (nota: se añadió un fluoroelastómero de tipo PPA a la resina inventiva 1 para la producción de películas; el análisis de la resina comparativa 2 muestra que están presentes ca. 250-300 ppm de un fluoroelastómero PPA; el análisis de la resina 3 sugiere que están presentes ca. de 600 ppm de carbowax y fluoroelastómero en total). Esta línea de película soplada tiene una salida estándar de más de 100 libras por hora y está equipada con un motor de 50 caballos de vapor. La velocidad del tornillo era de 35 a 50 RPM. El tornillo extensor tiene un diámetro de 2,5 milímetros y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de la línea de congelación (FLH) son de 420 (215,55 °C) a 430 °F (221,11 °C) y de 16 pulgadas (40,64 cm) respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación típica de soplado (BUR) para las películas sopladas preparadas en esta línea es de 1,5/1 a 4/1. Para estos experimentos se utilizó un molde anular que tiene una separación de 85 mil. Las películas de este ejemplo se prepararon usando un punto de BUR objetivo de 2,5: 1 y un punto objetivo de espesor de película de 1,0 mil.

30

35

40

La turbidez (%) se midió de acuerdo con los procedimientos especificados en la norma ASTM D 1003-07, usando un medidor de turbidez BYK-Gardner (Modelo Haze-gard plus).

45

La resistencia al impacto por dardo se midió en un dispositivo de ensayo de impacto por dardo (Modelo D2085AB/P) fabricado por Kayeness Inc. de acuerdo con la norma ASTM D-1709-04 (método A).

50

Se midieron las resistencias al desgarro en la dirección de la máquina (MD) y la dirección transversal (TD) en un analizador de desgarro ProTear™ fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. de acuerdo con la norma ASTM D-1922.

La resistencia a la perforación se midió en un analizador universal MTS Systems (Modelo SMT(HIGH)-500N-192) de acuerdo con la norma ASTM D-5748

55

Se midió el módulo secante de MD o de TD en un analizador universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) a una velocidad de cruceta de 0,2 pulgadas/min (0,508 cm/min) hasta un 10 % de deformación de acuerdo con la norma ASTM D-882-10. El módulo secante de MD o TD se determinó mediante una pendiente inicial de la curva de tensión-deformación desde una deformación de origen a 1 %.

60

Las pruebas de tensión de la película se llevaron a cabo en un instrumento analizador universal de 5 cabezas (modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM D-882-10.

El brillo se midió en una unidad BYK-Gardner 45 ° Micro-Gloss de acuerdo con la norma ASTM D2457-03.

65

Se preparó un sello sujetando dos tiras de película de 2,0 mil entre las barras de sellado superiores e inferiores calentadas en un sellador SL-5 hecho por Lako Tool durante 0,5 segundos, una presión de sujeción de la barra de

sellado de 40 psi (275,79 kPa) para cada temperatura en el intervalo desde el inicio del sellado hasta la fusión. Se midió la resistencia del sello o parámetro de sellabilidad en función de la temperatura de sellado en un instrumento analizador universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM F88-09.

## 5 Ejemplo inventivo 1

### Preparación del sistema catalizador

Síntesis de (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Indenil)((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub>. Al indeno destilado (15,0 g, 129 mmol) en heptano (200 ml) se añadió BuLi (82 ml, 131 mmol, 1,6 M en hexanos) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se agitó durante una noche. La mezcla se filtró y la torta de filtro se lavó con heptano (3 x 30 ml) para dar indenillitio (15,62 g, rendimiento del 99 %). El indenillitio (6,387 g, 52,4 mmol) se añadió en forma de un sólido durante 5 minutos a una solución agitada de C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Br (13,65 g, 52,3 mmol) en tolueno (100 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C y se agitó durante 4 horas. La mezcla del producto se filtró y se lavó con tolueno (3 x 20 ml). Los filtrados combinados se evaporaron hasta sequedad para proporcionar 1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indeno (13,58 g, 88 %). A una suspensión agitada de TiCl<sub>4</sub>·2THF (1,72 g, 5,15 mmol) en tolueno (15 ml) se añadió (t-Bu)<sub>3</sub>P=N-Li sólido (1,12 g, 5 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante se calentó a 100 °C durante 30 minutos y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Esta mezcla que contiene ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>3</sub> (1,85 g, 5 mmoles) en la siguiente reacción. A una solución en THF (10 ml) de 1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-indeno (1,48 g, 5 mmol) enfriada a -78 °C se añadió n-butillitio (3,28 ml, 5 mmol, 1,6 M en hexanos) durante 10 minutos. La solución de color naranja oscuro resultante se agitó durante 20 minutos y después se transfirió a través de una aguja de extremo doble a una suspensión en tolueno de ((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>3</sub> (1,85 g, 5 mmol). Se retiró el enfriamiento de la mezcla de reacción que se agitó durante otros 30 minutos. Los disolventes se evaporaron para proporcionar un residuo pastoso de color amarillo. El sólido se volvió a disolver en tolueno (70 ml) a 80 °C y se filtró en caliente. El tolueno se evaporó para proporcionar (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Indenil)((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub> puro (2,35 g, 74 %).

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

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

Preparación del catalizador soportado. La sílice Sylopol 2408 adquirida de Grace Davison se calcinó por fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas y posteriormente con nitrógeno a 600 °C durante 6 horas. Se añadieron 114,273 gramos de sílice calcinada a 620 ml de tolueno. Se añadieron 312,993 g de una solución de MAO que contenía un 4,5 % en peso de Al adquirido en Albemarle a la suspensión de sílice cuantitativamente. La mezcla se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La velocidad de agitación debe ser tal que no rompa las partículas de sílice. Se pesaron 2,742 gramos de (1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Indenil)((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub> (preparado como se ha indicado anteriormente en el Ejemplo 1) en una botella de Pyrex de 500 ml y se añadieron 300 ml de tolueno. La solución del complejo metálico se añadió cuantitativamente a la suspensión de sílice. La suspensión resultante se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Se pesaron 21,958 g de 18,55 % en peso de solución en tolueno de Armostat® 1800 en un recipiente pequeño y se transfirieron cuantitativamente a la suspensión de sílice. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos adicionales, tras lo cual se filtró la suspensión, dando un filtrado transparente. El componente sólido se lavó con tolueno (2 x 150 ml) y después con pentano (2 x 150 ml). El producto final se secó al vacío hasta entre 450 y 200 mtorr (0,526 y 0,263 atm) y se almacenó en nitrógeno hasta su utilización. El catalizador terminado tenía un color amarillo claro a naranja claro. El catalizador tenía 2,7 % en peso de Armostat presente.



Polimerización

Se llevaron a cabo experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor a escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento en fase gaseosa continua (para un ejemplo de un reactor TSR montado véase la solicitud de patente europea n.º 659.773A1). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 75 °C-90 °C con una presión de funcionamiento total de 300 libras por pulgada cuadrada (psig). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores de 65,0 y 0,5-2,0 % en moles, respectivamente. El hidrógeno se midió en el reactor en una proporción molar de alimentación de 0,0008-0,0015 con relación a la alimentación de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 38 % en moles). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora. Se utilizó un lecho de semillas y antes de la polimerización se lavó con una pequeña cantidad de trietilaluminio, TEAL para limpiar impurezas. Antes de la introducción del catalizador, se eliminó el TEAL del reactor. El catalizador se alimentó al reactor junto con una pequeña cantidad de solución de TEAL diluida (0,25 % en peso) durante la fase de arranque. La adición de TEAL se interrumpió una vez que se alcanzó la velocidad de producción de polímero deseada. Como alternativa, el reactor se puede iniciar con la línea de alimentación del catalizador sola durante la fase de arranque de la polimerización (es decir, sin alimentar inicialmente la solución de TEAL). La reacción de polimerización se inició en condiciones de concentración baja de comonomero, seguido por ajuste gradual de la relación entre el comonomero y el etileno para proporcionar la densidad de polímero objetivo. Las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 1. Los datos del polímero para la resina 1 resultante se proporcionan en la Tabla 2 (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; C6/C2 es la relación molar de alimentación de cada componente al reactor). En la Tabla 3 se proporcionan los datos de la película para la película 1 inventiva preparada a partir de la resina 1.

**Ejemplo comparativo 1**Preparación del sistema catalizador

El compuesto catalizador de fosfinimina (1,2- (n-propil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> se preparó de una manera similar al procedimiento dado en la patente de Estados Unidos n.º 7.531.602 (véase el ejemplo 2).

Preparación del catalizador soportado. A una suspensión de sílice deshidratada (122,42 g) en tolueno (490 ml) se añadió un 10 % en peso de la solución de MAO (233,84 g de 4,5 % en peso de Al en tolueno) durante 10 minutos. El recipiente que contenía MAO se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. La suspensión resultante se agitó con un montaje de agitador de hélice (200 rpm) durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión se añadió una solución en tolueno (46 ml) de (1,2-(n-propil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (2,28 g) durante 10 minutos. Puede ser necesario calentar esta solución suavemente a 45 °C durante un breve período (5 minutos) para disolver completamente la molécula. El recipiente que contenía la molécula se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Tras agitar durante 2 horas (200 rpm) a temperatura ambiente se añadió a la suspensión una solución en tolueno (22 ml) de Armostat-1800 (que se secó previamente de acuerdo con el método anterior para "Secar un modificador de catalizador") a 8,55 % en peso, que se agitó adicionalmente durante 30 minutos. La suspensión se filtró y se aclaró con tolueno (2 x 100 ml) y, después, con pentano (2 x 100 ml). El catalizador se secó al vacío a menos del 1,5 % en peso de compuestos volátiles residuales. El catalizador sólido se aisló y se almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior. El catalizador tenía 2,7 % en peso de Armostat presente.

Polimerización

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

TABLA 1

<u>Condiciones del TSR</u>		
Catalizador	Inv. 1	Comp. 1
Productividad (g PE/g Cat)	3400	7700
Hidrógeno (% en moles)	0,0350	0,0298

Hexeno (% en moles)	0,8603	1,2110
C6/C2 (alimentación mol/mol)	0,0232	0,0215
Temp. (°C)	80	85
Velocidad de producción (kg/h)	2,58	2,53
Tiempo de residencia (h)	1,81	1,62
Densidad aparente (lb por pie cúbico)	22,5	17,9

5 También se incluyen en la Tabla 2 las resinas comparativas 2 -7. En la Tabla 3 se proporcionan las propiedades de películas correspondientes para las resinas 2-4 comparativas. La resina comparativa 2 es un copolímero de etileno Exceed 1018™ de 1-hexeno, que está disponible comercialmente en ExxonMobil. Se cree que la resina 3 es una resina representativa de Enable 20-05™ que está comercialmente disponible de ExxonMobil. La resina comparativa 4 es una mezcla fundida de FP-019C y LF-Y819-A. LF-Y819 representa el 5 % en peso de la mezcla fundida. Y819-A, es un material de baja densidad a alta presión que tiene un índice de fluidez de 0,75 g/10 min y una densidad de 0,919 g/cc, disponible de NOVA Chemicals. FPs-019-C es un material lineal de baja densidad que tiene un índice de fluidez de 0,8 g/10 min y una densidad de 0,918 g/cc, preparado usando un catalizador de Ziegler-Natta, disponible también de NOVA Chemicals. Las resinas 5 y 6 comparativas son ELITE 5100G™ y ELITE 5400G™ respectivamente que se preparan utilizando un proceso de solución de reactor doble con un sistema catalizador mixto y están comercialmente disponibles de la Dow Chemical Company. La resina comparativa 7 es DOWLEX 2045G™, que se prepara con una catalizador de Ziegler-Natta en un reactor de solución, y está también comercialmente disponible de la Dow Chemical Company.

15

**TABLA 2**  
**Propiedades del copolímero**

N.º de copolímero	Inv. 1	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
densidad (g/cc)	0,9208	0,9171	0,9189	0,9203	0,9192
MI, I <sub>2</sub> (g/10 min)	0,60	0,90	1,0	0,47	0,67
MFR, I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>	44,5	16,0	16,2	41,2	32,1
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	10,9	5,76	5,76	10,8	8,7
Comonómero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Perfil de TREF	Trimodal T(baja) = 71,5 °C T(medio) = 81,3 °C T(alta) = 92,3 °C	Bimodal T(baja) = 80,8 °C T(alta) = 91,6 °C	bimodal T(baja) = 81,4 °C T(alta) = 92,9 °C	un único pico a T = 81,5 °C	bimodal T(baja) = 77,4 °C T(alta) = 94,6 °C
T(med)-T(baja), °C	9,8	NA	NA	NA	NA
T(alta)-T(med), °C	11,0	NA	NA	NA	NA
T(alta)-T(baja), °C	20,8	10,8	11,5	NA	17,2
% en peso a 90-105 °C	12,2	10,8	10,9	0,6	13,7
T(75)-T(25) ( °C)	14,6	9,3	10,0	4,8	16,0
CDBI <sub>50</sub> (% en peso)	65,6	75,5	70,8	86,8	58,2
perfil del comonómero	inverso	ligeramente inverso	inverso	aprox. plano	negativo
Temp. de fusión en DSC ( °C)	104,2, 120,3	108,3, 116,9	107,9, 118,8	111,7	107,8, 119,5
% de cristalinidad	46,1	43,7	45,1	43,8	42,4
parámetro ade CY	0,0947	0,7314	0,7266	0,0616	-
M <sub>w</sub> (x 10 <sup>-3</sup> )	97,3	105,3	103,8	96	115,3
M <sub>n</sub> (x 10 <sup>-3</sup> )	20,3	59,6	53,1	31,4	42,1
M <sub>z</sub> (x10 <sup>-3</sup> )	226,4	167,4	167,4	193	421

ES 2 712 684 T3

$M_w / M_n$	4,78	1,77	1,96	3,05	2,74
$M_z / M_w$	2,33	1,59	1,61	2,0	3,65
Contenido de $C_6$ (% en peso)	7,3	5,9	6,3	6,5	-
SCB/1000 C	12,7	10,2	10,9	11,3	-
extraíbles en hexano (%)	0,94	0,18	0,32	0,39	-
resistencia a la fusión (cN)	5,74	3,43	2,56	5,93	-
índice de potenciación de la procesabilidad	1,10	0,94	0,91	1,26	-
ángulo de fase de cruce VGP ( $\delta^{XO}$ )	59,6	82,1	84,2	54,3	-
$96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^{-4} (M_w - M_n)]$	65,3	77,5	76,5	68,4	68,3
SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000	6,1	1,9	1,6	-0,2 (o < 0)	-
índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI)	0,01	0,99	0,99	< 0,01	-
$(CDBI_{50} - 3) \leq [15/(a + 0,12)]$	Sí 62,6 < 69,8	No 72,5 > 17,6	No 67,8 > 17,7	No 83,8 > 82,6	-
$[80 - 1,22 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)]$	63,26	27,96	35,93	45,28	-
$68 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$	2,89	8,3	7,8	3,79	4,98

**TABLA 2 CONTINUACIÓN**  
**Propiedades del copolímero**

N.º de copolímero	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7
densidad (g/cc)	0,9204	0,9164	0,9182
MI, $I_2$ (g/10 min)	0,82	1,00	0,98
MFR, $I_{21}/I_2$	24	32,0	28,2
$I_{10}/I_2$	7,08	8,55	7,97
Comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Perfil de TREF	trimodal T(baja) = 66,8 °C T(med) = 84,3 °C T(alta) = 95,4 °C	trimodal T(baja) = 66,1 °C T(med) = 83,5 °C T(alta) = 94,6 °C	bimodal T(baja) = 80,0 °C T(alta) = 93,8 °C
T(med)-T(baja), °C	17,5	17,4	NA
T(alta)-T(med), °C	11,1	11,1	NA
T(alta)-T(baja), °C	28,6	28,5	13,8
% en peso a 90-105 °C	23,3	14,7	18,2
T(75)-T(25) ( °C)	23,3	20,1	15,7
CDBI <sub>50</sub> (% en peso)	35,2	55,7	54,0
perfil del comonomero	inverso	inverso	normal
Temp. de fusión en DSC ( °C)	94,5, 124,4	100,5, 117,9, 122,5	109,9, 118,4, 121,8
% de cristalinidad	46,2	41,9	43,1
parámetro ade CY	0,4239	0,2666	0,4229

$M_w (x 10^{-3})$	99,5	94,4	94,0
$M_n (x 10^{-3})$	39,9	36,5	26,7
$M_z (x10^{-3})$	196,1	192,2	24,5
$M_w/M_n$	2,49	2,59	3,52
$M_z/M_w$	1,97	2,03	2,61
Contenido de C <sub>6</sub> (% en peso)	2,6	11,1	9,8
SCB/1000 C	3,3	15,2	13,2
extraíbles en hexano (%)	0,32	0,52	0,64
resistencia a la fusión (cN)	3,29	4,14	3,24
índice de potenciación de la procesabilidad	0,95	1,01	0,95
ángulo de fase de cruce VGP ( $\delta^{XO}$ )	76,65	70,81	73,97
$96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 x 10^{-4} (M_w - M_n)]$	72,75	71,48	70,23
SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000	3,9	4,0	-2,2
Índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI)	0,87	0,60	0,84
$(CDBI_{50} - 3) \leq [15/(a + 0,12)]$	No 33,2 > 27,6	No 53,7 > 38,8	No 52,0 > 27,6
$[80 - 1,22 (CDBI_{50})/(M_w/M_n)]$	57,90	53,76	61,28
$68 [(l_2/l_1)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$	5,55	4,61	4,23

**TABLA 3**

<b>Propiedades de la película</b>					
Película N.º	Inv. 1	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Espesor de la película (mil)	1	-	1	1	1
Impacto por dardo (g/mil)	638	-	650	473	317
Resistencia a la perforación (J/mm)	53	-	71	63	57
Desgarro en la DM (g/mil)	121	-	257	107	234
Desgarro en la DT (g/mil)	455	-	405	448	629
Módulo secante en la DM del 1 % (MPa)	198	-	137	187	167
Módulo secante en la DT del 1 % (MPa)	220	-	166	208	208
resistencia a la tracción en la DM (MPa)	51,0	-	56,6	49,9	51,6
resistencia a la tracción en la DT (MPa)	48,8	-	41,0	49,3	47,1
Límite elástico en la DM (MPa)	10,9	-	9,1	10,4	10,2
Límite elástico en la DT (MPa)	11,2	-	9,2	10,9	10,0
Alargamiento a la rotura en la DM (%)	477	-	571	476	469
Alargamiento a la rotura en la DT (%)	696	-	654	712	770

Brillo a 45° (%)	50	-	68	60	72
Turbidez (%)	11,2	-	7,2	7,7	5,2
Capacidad de sellado en películas de 2,0 mil:					
Temperatura de inicio del sellado (°C)	112	-	103	111	103
Resistencia máxima al sellado en frío (N)	14,3	-	9,8	15,5	14,1
Temperatura a la resistencia máxima al sellado (°C)	130	-	125	140	130
Parámetros de procesamiento de la película:					
Temperatura de fusión (°C)	429	-	445	431	429
Presión en la extrusora (psi)	3450-3495	-	4810-4855	3970-4015	4015-4055
Corriente (amp)	36	-	51	40	40
Voltaje (V)	190	-	173	190	193
Salida específica (lb/h/rpm)	2,50	-	2,381	2,50	2,44
Energía específica (w/lb/h)	68,4	-	88,2	76,0	77,2
PPA aditiva (ppm)	650	-	ca. 250-300	ca. 600	-

Como se muestra en la Tabla 2, La composición del copolímero de etileno de la presente invención (inv. 1) tiene una relación de índices de fluidez que es distinta de una resina preparada con (1,2-(n-propil)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)Cp)Ti(N=P(t-Bu)<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> (comp. 1) y de EXCEED 1018CA™ comercialmente disponible (comp. 2). Las resinas inventivas (véase inv. 1, pero también las inv. 2-8 descritas a continuación) tienen un MFR de más de 30, mientras que las resinas 1 y 2 comparativas tienen cada una de ellas una relación de índices de fluidez de menos de 30. Además, la composición del copolímero de la invención es distinta de una resina Enable 20-05 (comp. 3) que tiene una relación de índices de fluidez similar (MFR de 41,2), pero un perfil de TREF muy diferente. El perfil de TREF de las resinas inventivas es multimodal (o trimodal con tres picos prominentes separados por 5 °C o más), mientras que la resina comparativa 3. tiene un único pico evidente en el análisis de TREF. La resina 1 inventiva, así como las resinas 2-8 inventivas, tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI<sub>50</sub> de menos de 70 % en peso mientras que la composición de la resina 3 tiene CDBI<sub>50</sub> de más de 85 %. La comparación de la resina 1 inventiva, con las resinas ELITE (ejemplos 5 y 6) muestra que aunque cada una puede tener un perfil de TREF multimodal (nota: de tal manera que la resina Elite es un copolímero de etileno y 1-octeno, y la resina inventiva es un copolímero de etileno y 1-hexeno), la resina 1 inventiva tiene una distribución de pesos moleculares más amplia (Mw/Mn de más de 3,5) y un MFR mayor (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub> es mayor de 32). La resina comparativa 7, que es DOWLEX 2045G, y se prepara usando un catalizador de Ziegler-Natta, tiene un perfil de TREF bimodal y un MFR de menos de 30.

Cuando se sopla en películas, la resina inventiva 1 tiene buenos valores de impacto por dardo, buena rigidez, y es fácil de procesar como se ha indicado por el bajo índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI) y las altas velocidades de salida.

Como se muestra en la Tabla 3, el impacto por dardo de la resina inventiva 1 es bastante alto, de más de 600 g/mil y es casi tan bueno como una resina comparativa 2, que tiene una relación de índices de fluidez mucho más baja (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>). La resina inventiva 1 tiene también un valor de impacto por dardo mayor que las resinas comparativas de índice de fluidez y/o relación de índices de fluidez similares: en comparación por ejemplo, con la resina comparativa 3. (una resina de tipo Enable) y la resina comparativa 4 (una mezcla fundida de LLDPE y HPLDPE) que tiene valores de impacto por dardo de 473 g/mil y 317g/mil respectivamente con la resina 1 inventiva, que tiene un valor de impacto por dardo de 638 g/mil.

La rigidez de la resina inventiva 1, como se indica por el módulo secante en la DT y en la DM del 1 % que es mayor con respecto a las resinas 2, 3 o 4 comparativas. Como se muestra en la Tabla 3, la resina 1 inventiva tiene un módulo secante en la DM del 1 % de más de 190 MPa cuando se sopla en una película de 1 mil. las resinas 2, 3 y 4 comparativas tienen un módulo secante en la DM del 1 % de más de 137, 187, y 167 MPa respectivamente cuando se soplan en una película de 1 mil. La resina inventiva 1 tiene un módulo secante en la DT del 1 % de más de 210 MPa cuando se sopla en una película de 1 mil. Las resinas 2, 3 y 4 comparativas tienen un módulo secante en la DT del 1 % de 166, 208 y 208 MPa respectivamente cuando se soplan en una película de 1 mil.

en términos de procesabilidad, la resina 1 inventiva se extrude con una mayor velocidad de salida específica a una presión de descarga inferior que la resina comparativa 2 inventiva sin mezclar que tiene un menor relación de índices

de fluidez (véase la Tabla 3). La resina 1 inventiva tiene una velocidad de salida específica similar con respecto a la resina comparativa 3, pero a una presión de descarga de la extrusora menor. La resina comparativa 4 es una mezcla fundida de una resina lineal de baja densidad LLDPE y un 5 % en peso de una resina de polietileno de baja densidad a alta presión (HPLDPE) que se sabe que imparte una procesabilidad mejorada a LLDPE debido a la presencia de una ramificación de cadena larga. No obstante, la resina 1 inventiva muestra mayor salida específica incluso a una presión de descarga de la extrusora menor que la resina comparativa 4arativa (véase la Tabla 3).

### Ejemplos 2 -8 inventivos

En una serie de experimentos adicionales: i) la cantidad de Armostat-1800 presente en el sistema catalizador (en % en peso basado en el peso total del sistema catalizador de la polimerización); ii) el catalizador orgánico de metal de transición cargado sobre un soporte de sílice (en Ti mmol/g del sistema catalizador de la polimerización); e iii) la cantidad de activador del catalizador, metilaluminoxano MAO (en % en peso de Al basado en el peso total del sistema catalizador de la polimerización) se cambiaron para ver como respondía el sistema catalizador a los cambios en su formulación. Los sistemas catalizadores empleados en los ejemplos inventivos 2-8 se prepararon sustancialmente del mismo modo y utilizando el mismo catalizador de fosfinimina que el sistema catalizador descrito en el Ejemplo inventivo 1, excepto que los niveles de Armostat-1800, catalizador orgánico de metal de transición (que carga Ti) o activador del catalizador (que carga Al) se alteraron (véase la Tabla 4A). Se prepararon un total de siete formulaciones de sistemas catalizadores adicionales (Tabla 4A) y se preparó un copolímero de etileno de 1-hexeno de una manera similar a la descrita anteriormente para el Ejemplo inventivo 1 (Véase la Tabla 4B para las condiciones del proceso de polimerización).

En la Tabla 4A y en la Tabla 4B, respectivamente, se proporcionan los datos de la formulación del sistema catalizador y los datos de la polimerización y corresponden a los Ejemplos inventivos 2 a 8 (C2 = etileno; C6 = 1-hexeno; N2 = nitrógeno; H2 = hidrógeno; C6/C2 es la relación molar de alimentación de estos componentes al reactor). En la Tabla 5 se proporcionan los parámetros del producto seleccionado para los copolímeros de etileno resultantes (copolímeros de etileno 2-8 inventivos).

**TABLA 4A**

<b>Formulaciones de los sistemas catalizadores</b>			
<b>Ejemplo inventivo N.º</b>	<b>Armostat-1800 (% en peso)</b>	<b>(1-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-Indenil)((t-Bu)<sub>3</sub>P=N)TiCl<sub>2</sub> (mmol de Ti por g de catalizador)</b>	<b>MAO (% en peso de Al)</b>
2	3,2	0,029	9,4 %
3	2,7	0,025	8,1 %
4	2,2	0,021	6,8 %
5	3,2	0,021	6,8 %
6	2,2	0,029	9,4 %
7	2,7	0,025	8,1 %
8	2,7	0,025	6,7 %

**Tabla 4B**

<b>Condiciones de polimerización</b>								
<b>Ejemplo Inventivo N.º</b>	<b>Velocidad de producción n, kg/h</b>	<b>Tiempo de residencia, h</b>	<b>Temp Rx, °C</b>	<b>% en moles de C2</b>	<b>% en moles de C6</b>	<b>% en moles de N2</b>	<b>Flujo molar de C6/C2</b>	<b>Flujo molar de H2/C2</b>
2	2,45	1,8	80	66	1,2	33,4	0,021	0,0011
3	2,41	1,8	80	65	1,2	35,0	0,022	0,0011
4	1,82	2,5	80	65	1,4	35,1	0,023	0,0012
5	2,18	2,1	80	65	1,3	35,3	0,022	0,0012
6	2,35	2,0	80	66	1,2	34,6	0,022	0,0011
7	2,11	2,1	80	65	1,2	35,8	0,022	0,0012
8	2,15	2,2	80	similar a lo anterior			0,022	0,0012

TABLA 5

<b>Propiedades del copolímero</b>							
<b>Ejemplo inventivo N.º</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
N.º de copolímero	Inv. 2	Inv. 3	Inv. 4	Inv. 5	Inv. 6	Inv. 7	Inv. 8
densidad (g/cc)	0,9204	0,9208	0,9211	0,9215	0,9206	0,9212	0,9216
MI, I <sub>2</sub> (g/10 min)	0,67	0,62	0,78	0,68	0,63	0,71	0,72
MFR, I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub>	39,2	40,5	40,8	41,2	37,1	41,1	40,6
I <sub>10</sub> <sup>1/2</sup>	10,0	10,3	10,3	10,6	10,3	10,4	10,4
Perfil de TREF, °C	trimodal T (baja) = 70,4 T (med) = 82,1 T (alta) = 93,6	trimodal T (baja) = 70,6 T (med) = 81,6 T (alta) = 93,6	trimodal T (baja) = 68,0 T (med) = 82,1 T (alta) = 93,4	trimodal T (baja) = 69,3 T (med) = 81,8 T (alta) = 93,5	trimodal T (baja) = 70,8 T (med) = 81,4 T (alta) = 93,3	trimodal T (baja) = 69,7 T (med) = 81,8 T (alta) = 93,4	trimodal T (baja) = 69,1 T (med) = 83,6 T (alta) = 93,3
T(med)-T(baja), °C	11,7	11,0	14,1	12,5	10,6	12,1	14,5
T(alta)-T(med), °C	11,5	12,0	11,3	11,7	11,9	11,6	9,7
T(alta)-T(baja), °C	23,2	23,3	25,4	24,2	22,5	23,7	24,2
% en peso a 90-105 °C	18,1	18,6	16,9	18,8	19,3	17,5	20,1
% en peso a > 100 °C	0	0	0,85	0	0	0,14	0,03
T(75)-T(25) ( °C)	19,21	18,64	19,77	19,06	-	-	-
CDBI <sub>50</sub> (% en peso)	52,4	53,7	52,7	52,7	50,4	53,7	47,3
perfil del comonomero	inverso	inverso	inverso	inverso	inverso	inverso	inverso
Temp. de fusión en DSC (°C)	107,7, 121,7	108,2, 121,4	108,3, 121,2	106,2, 121,4	109,4, 121,4	106,7, 121,1	108,7, 121,6
% de cristalinidad	44,1	45,9	46,4	46,3	45,6	46,5	46,5
parámetro ade CY	0,1832	0,1823	0,1814	0,1706	-	-	-
M <sub>w</sub>	108738	109688	96771	113303	104054	107510	107736
M <sub>n</sub>	25484	24768	19835	20619	23148	23719	21641
M <sub>z</sub>	307791	305388	265065	383405	296306	313382	321028
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	4,27	4,43	4,88	4,91	4,50	4,53	4,98
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	2,83	2,78	2,74	3,38	2,85	2,92	2,98
Contenido de C <sub>6</sub> (% en peso)	7,3	7,1	7,3	7,1	7,3	7,3	7,2
SCB/1000 C	12,7	12,5	12,8	12,4	12,8	12,8	12,6
extraíbles en hexano (%)	0,84	0,82	1,03	0,93	0,75	0,81	0,85
resistencia a la fusión (cN)	5,92	6,17	5,58	5,90	6,12	5,45	5,53
índice de potenciación de la procesabilidad	1,06	1,07	1,08	1,05	1,08	1,06	1,04
ángulo de fase de cruce VGP (δ <sup>xo</sup> )	61,1	60,3	60,9	59,5	61,1	60,8	61,6
96 - 2,14 [(MFR <sup>0,5</sup> ) + 1 x 10 <sup>-4</sup> (M <sub>w</sub> - M <sub>n</sub> )]	64,8	64,2	65,9	62,4	65,7	64,4	63,9
SCB/1000C a un MW de 200.000 - SCB/1000C a un MW de 50.000	7,97	7,39	6,86	8,39	8,06	8,10	8,30

Índice de adelgazamiento por cizallamiento (SHI)	0,21	0,20	0,21	0,16	-	-	-
$(CDBI_{50} - 3) \leq [15/(a + 0,12)]$	Si 49,4 < 49,5	No 50,7 > 49,6	Si 49,7 < 49,8	Si 49,7 < 51,6	-	-	-
$[80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$	65,03	65,21	66,83	66,91	66,34	65,54	68,41
$68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$	3,47	3,36	3,02	3,22	3,41	3,27	3,15

Como puede observarse en las Tablas 2 y 5, todas las resinas 1-8 inventivas tienen una distribución de comonomeros inversa, un perfil de TREF multimodal (por ejemplo, trimodal), un  $CDBI_{50}$  en un intervalo de 40 a 70 % en peso, un MFR en un intervalo de 32 a 50, un  $M_w/M_n$  en un intervalo de 3,5 a 6,0 y un índice de fluidez fraccionado ( $l_2$  de menos de 1,0). Cada una de las resinas 1-8 inventivas que se muestran en las Tablas 2 y 5 tiene una amplia distribución de pesos moleculares unimodal (véase la Figura 2 como representativa de los copolímeros de etileno inventivos).

En la Figura 1 se muestra una curva de TREF representativa para la resina 1 inventiva. En la Figura 2 se muestra una curva de GPC representativa para la resina 1 inventiva. En la Figura 3 se muestra una curva de GPC-FTIR representativa para la resina 1.

La buena procesabilidad de los copolímeros inventivos se manifiesta también en un modelo de arquitectura polimérica que se basa en el comportamiento de la reología del fundido de van Gorp-Palmen (VGP) tal como se determina por el análisis mecánico dinámico (DMA), los datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) y del índice de refracción (RI) y la información de la relación de índices de fluidez ( $l_{21}/l_2$ ). El modelo es un modelo de procesabilidad del polímero, y proporciona un "índice de potenciación de la procesabilidad del polímero" (x) que puede aplicarse de forma útil para distinguir resinas que tienen una procesabilidad relativamente baja y relativamente alta.

Un análisis de Van Gorp-Palmen es un medio por el cual se estudia una arquitectura polimérica (por ejemplo, la distribución de pesos moleculares, la linealidad, etc.) tal como refleja la morfología del polímero en fusión. Una curva VGP es simplemente una gráfica del ángulo de fase ( $\delta$ ) frente al módulo complejo ( $G^*$ ), en la que los dos parámetros de reología se obtienen utilizando la prueba de barrido de frecuencia en el análisis mecánico dinámico (DMA). El modelo de procesabilidad tiene en cuenta los efectos de la arquitectura de la resina sobre los parámetros de VGP tales como un módulo complejo ( $G^*$ ) y un ángulo de fase ( $\delta$ ). Un desplazamiento de una curva de VGP respecto a una curva inicial o una disminución en los ángulos de fase en el intervalo medio del módulo complejo puede indicar cambios en la morfología del polímero fundido.

El presente modelo de procesabilidad requiere la determinación del parámetro de reología de cruce que se define como el punto de intersección obtenido entre el gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ) frente al módulo complejo ( $G^*$ ) y un gráfico del ángulo de fase ( $\delta$ ) frente a la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ). Basándose en una teoría de viscoelasticidad lineal, el parámetro de reología de VGP de cruce o "ángulo de fase de cruce" ( $\delta^{XO}$ ) se produce a una frecuencia ( $\omega$ ) que es igual a la unidad. Es el ángulo de fase en el que los valores numéricos de  $G^*$  y de  $\eta^*$  son equivalentes. Por lo tanto, el parámetro de reología VGP de cruce se puede determinar en una sola prueba DMA.

Los gráficos VGP de cruce para las resinas comercializadas con los nombres comerciales Exceed 1018 (Comp. 2) y Enable (Comp. 3) se incluyen en las Figuras 4A y 4B respectivamente. En la Figura 4B se muestran los gráficos VGP de cruce para la resina 1 inventiva. Los gráficos VGP de cruce para la resina comparativa 1, que se preparan de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, se incluyen en la Figura 4A. Por último, la resina comercializada con el nombre comercial Elite 5400G (Comp. 6) se incluye en la Figura 4B. Los puntos de VGP de cruce dependen de la arquitectura del copolímero. En general, para las resinas que son más fáciles de procesar tales como el copolímero 1 comparativo y la resina comparativa 3, el ángulo de fase VGP en el que se produce el cruce definido como  $\delta^{XO}$  es menor que para las resinas que son más difíciles de procesar, tales como los copolímeros 1 y 2 comparativos (compárense las Figuras 4A y 4B). Para las resinas que son más fáciles de procesar, la forma de las curvas de ángulo de fase-viscosidad compleja y la forma de las curvas del módulo complejo de ángulo de fase, se desvían algo y se asemejan más estrechamente a imágenes especulares entre sí, respecto a las curvas obtenidas para resinas que son más difíciles de procesar (compárense las curvas de la Figura 4A con las curvas de la Figura 4B).

Se descubrió que el módulo complejo de cruce ( $G^{*XO}$ ) (o alternativamente la viscosidad compleja de cruce,  $\eta^{*XO}$ ) estaban relacionados con el índice de fluidez,  $l_2$  del siguiente modo:

$$(1) \quad G^{*XO} = 6798,3 (l_2)^{-0,9250}$$

Por lo tanto, un polímero con un peso molecular mayor podría tener un módulo complejo de cruce mayor. Se encontró que la relación en la ecuación 1 se mantenía sin tener en cuenta la densidad del polímero o la distribución de pesos moleculares.



El ángulo VGP de fase de cruce  $\delta^{XO}$  tendrá la función de algunos parámetros de la resina. Se encontró que la densidad del polímero tenía un efecto limitado sobre el ángulo de fase de cruce, de manera independiente de otros efectos de la arquitectura polimérica (o microestructural). Se encontró que la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) tiene un efecto sobre el ángulo VGP de fase de cruce.

5 El gráfico del ángulo de fase de cruce y del módulo complejo de cruce muestra que las resinas que tienen buena procesabilidad y mala procesabilidad pueden diferenciarse bastante bien imponiendo una restricción sobre los dos parámetros VPG de cruce. Por consiguiente, las resinas que son fáciles de procesar satisfarán la desigualdad (2):

$$10 \quad (2) \quad \delta^{XO} \leq 76,6 - 9 \times 10^4 (G^{*XO}).$$

A fin de eliminar los efectos de la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) sobre el  $\delta^{XO}$  y por tanto para determinar los efectos de la arquitectura polimérica (o microestructura) sobre la procesabilidad, estos efectos deben desacoplarse de la determinación de  $\delta^{XO}$  para permitir la clasificación de las resinas de diferentes  $M_w/M_n$  y  $M_w$  sobre la misma escala semicualitativa. Para una medición semicualitativa de los efectos de la arquitectura polimérica (o microestructura), se han diseñado experimentos para desacoplar el peso molecular y los efectos de distribución del peso molecular sobre los parámetros de la reología del fundido.

20 Una restricción estructural compuesta del  $\delta^{XO}$  se deriva a fin de separar la resina en dos grupos de acuerdo con el comportamiento de su reología del fundido. Cuando se expresa  $\delta^{XO}$  en función de la relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ), y los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y promedio en peso ( $M_w$ ) de acuerdo con la desigualdad (3), las resinas inventivas y comparativas se separan de nuevo en dos grupos que tienen diferente procesabilidad relativa:

$$25 \quad (3) \quad \delta^{XO} \leq 96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^4 (M_w - M_n)].$$

La Figura 5 muestra un gráfico de la línea para la ecuación:  $\delta^{XO} = 96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^4 (M_w - M_n)]$  así como los datos representados gráficamente que corresponden al ángulo VGP de fase de cruce ( $\delta^{XO}$ ) y  $96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^4 (M_w - M_n)]$  los valores para las resinas 1-5 inventivas y las resinas 1-3 y 5-7 comparativas.

30 La desigualdad (3) permite el desacoplamiento del peso molecular y los efectos de distribución del peso molecular sobre  $\delta^{XO}$  incluyendo los datos de fluidez y los datos de GPC. Como resultado de ello, las resinas de pesos moleculares divergentes y la distribución de pesos moleculares pueden clasificarse unas con respecto a las otras usando solo los datos de fluidez, DMA y GPC.

35 El ángulo de fase de cruce  $\delta^{XO}$  sigue generalmente una relación lineal con una función compuesta de la relación de índices de fluidez y los pesos moleculares para los copolímeros lineales de etileno- $\alpha$ -olefina. Por tanto, sin pretender quedar ligados a teoría alguna, cualquier cambio en el ángulo VGP de fase de cruce medido mediante DMA se atribuye en el presente documento a otros aspectos de la arquitectura polimérica que afectan a la reología del fundido. El efecto relativo de dichos aspectos de la arquitectura (o microestructura) sobre el valor  $\delta^{XO}$  se manifiesta en una desviación negativa mayor del valor inicial definido por la desigualdad (3). Por lo tanto, la desigualdad (3) permite clasificar los copolímeros de etileno de acuerdo con los efectos de la arquitectura o microestructura sin definir sobre el ángulo de fase de cruce, donde aquellos efectos de la arquitectura/microestructura no incluyen el peso molecular o la distribución de pesos moleculares.

45 El grado al cual el ángulo VGP de fase  $\delta^{XO}$  es diferente de las resinas que son más fáciles de procesar, puede evaluarse utilizando un índice de potenciación de la procesabilidad (x). De acuerdo con el presente modelo, el índice de potenciación de la procesabilidad se define de una manera semicuantitativa en la ecuación 4 siguiente:

$$50 \quad (4) \quad x = 96 - 2,14 [(MFR^{0,5}) + 1 \times 10^4 (M_w - M_n)] / \delta^{XO}.$$

Los valores x son cercanos a o mayores que la unidad para los polímeros que muestran una potenciación de la procesabilidad significativa procedente de los efectos de la arquitectura/microestructura del polímero y menores que la unidad para los polímeros que no muestran o muestran poca potenciación de la procesabilidad procedente de los efectos de la arquitectura/microestructura (por ejemplo, menores de aproximadamente 0,97). Como muestran los datos en las Tablas 2 y 5, las resinas 1-8 inventivas, así como las resinas 3 y 6 comparativas, tienen cada una un índice x de potenciación de la procesabilidad de más de 1,0, mientras que las resinas 1, 2, 5 y 7 comparativas tienen un índice x de potenciación de la procesabilidad de menos de 1,0. Esto es completamente consistente con las mayores velocidades de salida y las corrientes y presiones menores asociadas con la película de soplado de la resina inventiva 1 y la resina comparativa 3 con respecto a las resinas comparativas 1 y 2 (véase la Tabla 3). Por tanto, en términos de procesabilidad, la resina 1 inventiva, así como la resina comparativa 3, son similares y mejores que las resinas 1 y 2 comparativas.

65 Además de lo anterior, y como se muestra en las Tablas 2 y 5, el hecho es que todos los copolímeros de etileno 1-8 inventivos satisfacen las siguientes relaciones:

- (i)  $(M_w/M_n) \geq 68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ ; y  
(ii)  $\delta^{XO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ ;

5 donde  $\delta^{XO}$  es el ángulo de fase de cruce,  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $l_{21}$ ,  $l_2$  y  $CDBI_{50}$  son como se han definido anteriormente. Los datos proporcionados en la Tabla 2, muestran además que ninguna de las resinas 1-7 comparativas satisface cualquiera de las condiciones: (i)  $(M_w/M_n) \geq 68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  o (ii)  $\delta^{XO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ .

10 Para fines comparativos adicionales, los copolímeros de etileno 1-8 inventivos se han representado frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 6. La Figura 6 muestra un gráfico de la ecuación:  $(M_w/M_n) = 68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ , así como un gráfico del  $M_w/M_n$  frente a los valores de  $68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$  resinas 1-8 inventivas, y varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 6 con fines de comparación son todas ellas resinas que tienen un MI de 1,5 o menos y una densidad de 0,916 y 0,930 g/cm<sup>3</sup> y que se comercializan con nombres comerciales tales como, Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ y Enable™. Como puede observarse a partir de la Figura 6, ninguno de estos grados comerciales  
15 satisface la condición:  $(M_w/M_n) \geq 68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . por el contrario, todas las resinas 1-8 inventivas satisfacen la condición:  $(M_w/M_n) \geq 68 [(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ . Este trabajo demuestra la distinta arquitectura de los copolímeros de etileno inventivos.

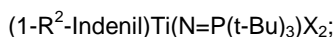
20 Para fines comparativos adicionales, los copolímeros de etileno 1-8 inventivos se han representado frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 7. La Figura 7 muestra un gráfico de la ecuación:  $\delta^{XO} = [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ , así como un gráfico del  $\delta^{XO}$  frente a los valores de  $[80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$  para las resinas 1-8 inventivas, y varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 7 con fines de comparación son todas ellas resinas que tienen un MI de 1,5 o menos y una densidad de 0,916 y 0,930 g/cm<sup>3</sup> y que se comercializan con nombres comerciales tales como, Elite™, Exceed™, Marflex™, Starflex™, Dowlex™, SURPASS™, SCLAIR™, NOVAPOL™ y Enable™. Como puede verse a partir de la figura, ninguno de estos grados comerciales satisface la condición:  $\delta^{XO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ . Por el contrario, todas las resinas 1-8  
25 inventivas satisfacen la condición:  $\delta^{XO} \leq [80 - 1,22 (CDBI_{50}) / (M_w/M_n)]$ . Este trabajo demuestra además la distinta arquitectura de los copolímeros de etileno inventivos.

### 30 **Aplicabilidad industrial**

La copolimerización del etileno con catalizadores de metales de transición es un importante proceso industrial que proporciona polímeros que se emplean en numerosas aplicaciones comerciales tales como, por ejemplo, la extrusión en películas para su uso en envases de alimentos. La presente invención proporciona copolímeros de etileno que  
35 son relativamente fáciles de procesar y que se pueden preparar en película que tiene un buen equilibrio de propiedades físicas, tales como el impacto por dardo y la rigidez.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de olefina para producir un copolímero de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos una alfaolefina que tiene de 3-8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un reactor de fase gaseosa única; teniendo el copolímero de etileno una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de distribución de la composición  $CDBI_{50}$  del 35 % en peso al 70 % en peso tal como se determina por TREF; en donde el sistema catalizador de la composición comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte y un activador del catalizador; y en donde el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4; en donde el catalizador de fosfinimina del grupo 4 tiene la fórmula:



en la que  $R^2$  es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en donde los sustituyentes de los grupos alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en donde X es un ligando activable;

en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende además un modificador del catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula:  $R^9R^{10}_xN((CH_2)_nOH)_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

2. El proceso de la reivindicación 1 en el que el copolímero de etileno tiene:

- (a) una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 4,0 a 6,0; o
- (b) una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 36 a 50; o
- (c) un  $CDBI_{50}$  del 45 % en peso al 69 % en peso; o
- (d) un índice de fluidez ( $I_2$ ) de menos de 1,0 g/10 min; o
- (e), un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,25 g/10 min a 0,80 g/10 min; o
- (f) una densidad de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc; o
- (g) tiene una distribución de pesos moleculares promediada en Z, ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0.

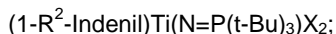
3. El proceso de la reivindicación 1 en el que el perfil de TREF multimodal comprende tres picos de intensidad de elución que se producen a temperaturas de elución de T(baja), T(med) y T(alta); en el que T(baja) es de 62 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C, pero es mayor que T(med), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.

4. Un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de distribución de la composición  $CDBI_{50}$  del 35 % en peso al 70 % en peso tal como se determina por TREF; en donde el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte y un activador del catalizador; y en donde el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

5. El copolímero de etileno de la reivindicación 4 en el que:

- (a) la distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) es de 4,0 a 6,0; o
- (b) la relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) es de 36 a 50; o
- (c) el  $CDBI_{50}$  es del 45 % en peso al 69 % en peso; o
- (d) el índice de fluidez ( $I_2$ ) es menor de 1,0 g/10 min; o
- (e) la densidad es de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc; o
- (f) el copolímero de etileno tiene un valor de T(75)-T(25) de 10°C a 25 °C tal como se determina mediante TREF; o
- (g) el copolímero de etileno tiene una distribución de pesos moleculares promediada en Z ( $M_z/M_w$ ) de 2,0 a 4,0; o
- (h) el perfil de TREF multimodal comprende tres picos de intensidad que se producen a temperaturas de elución T(baja), T(med) y T(alta); en donde T(baja) es de 62 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C, pero es mayor que T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.; o
- (i) la cantidad de copolímero de etileno que eluye a una temperatura de 90 °C a 105 C es del 5 al 30 % en peso tal como se determina por TREF.

6. El copolímero de etileno de la reivindicación 4 en el que el catalizador de fosfinimina del grupo 4 tiene la fórmula:



- 5 en la que  $R^2$  es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en donde los sustituyentes para los grupos alquilo, arilo o bencilo se seleccionan entre el grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en donde X es un ligando activable.
- 10 7. El copolímero de etileno de la reivindicación 6 en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende además un modificador del catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula:  
 $R^9R^{10}_xN((\text{CH}_2)_n\text{OH})_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.
- 15 8. Una capa de película que tiene un impacto por dardo de más de 500 g/mil, un módulo secante en la DM del 1 % de más de 150 MPa, un módulo secante en la DT del 1 % de más de 175 MPa y una relación de desgarro DM a DT de 0,75 o menos; en donde la capa de película comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cc a 0,930 g/cc, un índice de fluidez ( $I_2$ ) de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, una relación de índices de fluidez ( $I_{21}/I_2$ ) de 32 a 50, una distribución de pesos moleculares ( $M_w/M_n$ ) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución de comonomeros inverso tal como se determina por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal y un índice de amplitud de la distribución de la composición  $\text{CDBI}_{50}$  del 35 al 70 % en peso tal como se determina mediante TREF; y en donde el copolímero de etileno se prepara mediante un proceso para polimerizar etileno y una alfaolefina que tiene 3-8 átomos de carbono en un reactor de fase gaseosa única en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de metal de transición, un soporte y un activador del catalizador; y en donde el único catalizador de metal de transición es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.
- 20 9. La capa de película de la reivindicación 8 en la que la relación de desgarro DM a DT es de 0,2 a 0,6.
- 25 10. La capa de película de la reivindicación 8 en la que la relación de desgarro DM a DT es de 0,45 o menos.
- 30 11. La capa de película de la reivindicación 8 en la que el copolímero de etileno tiene una densidad de 0,917 g/cc a 0,927 g/cc.
- 35 12. La capa de película de la reivindicación 8 en la que el sistema catalizador de la polimerización comprende además un modificador del catalizador que comprende un compuesto que tiene la fórmula:  
 $R^9R^{10}_xN((\text{CH}_2)_n\text{OH})_y$  donde  $R^9$  es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono,  $R^{10}$  es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.
- 40

Fig. 1

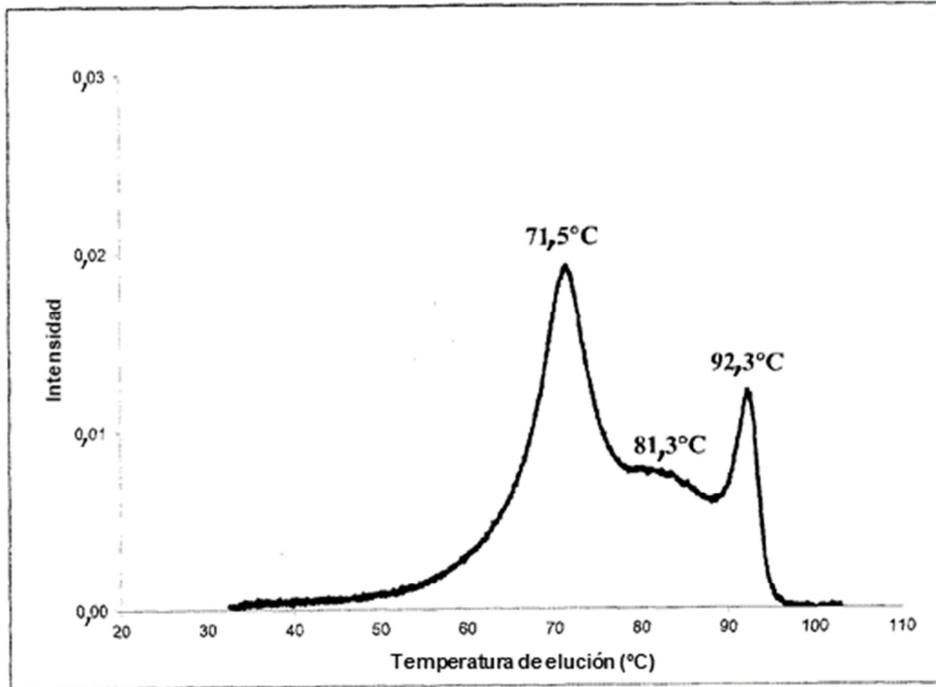


Fig. 2

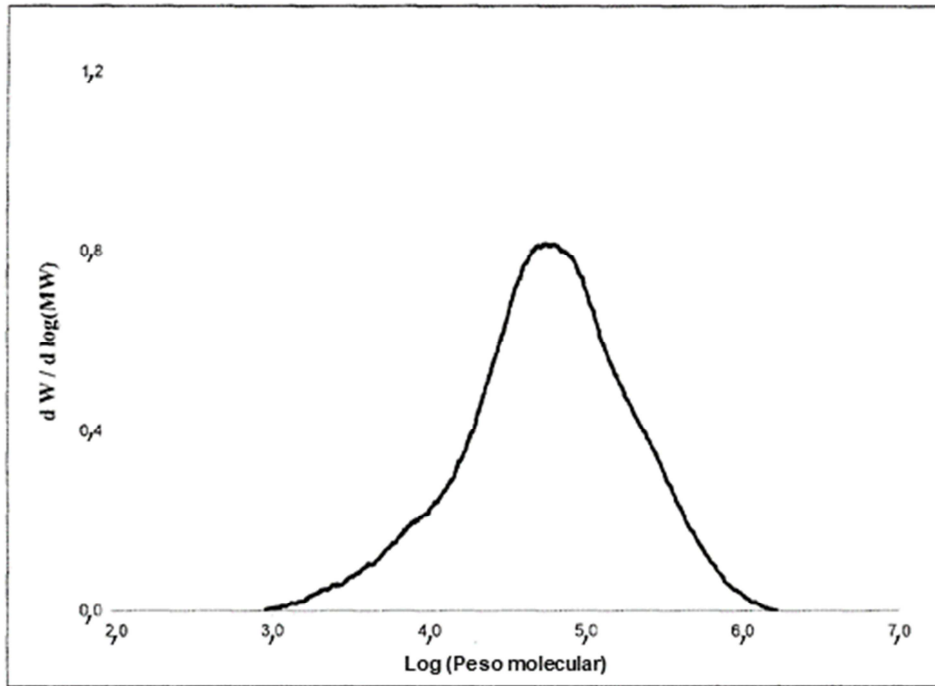


Fig. 3

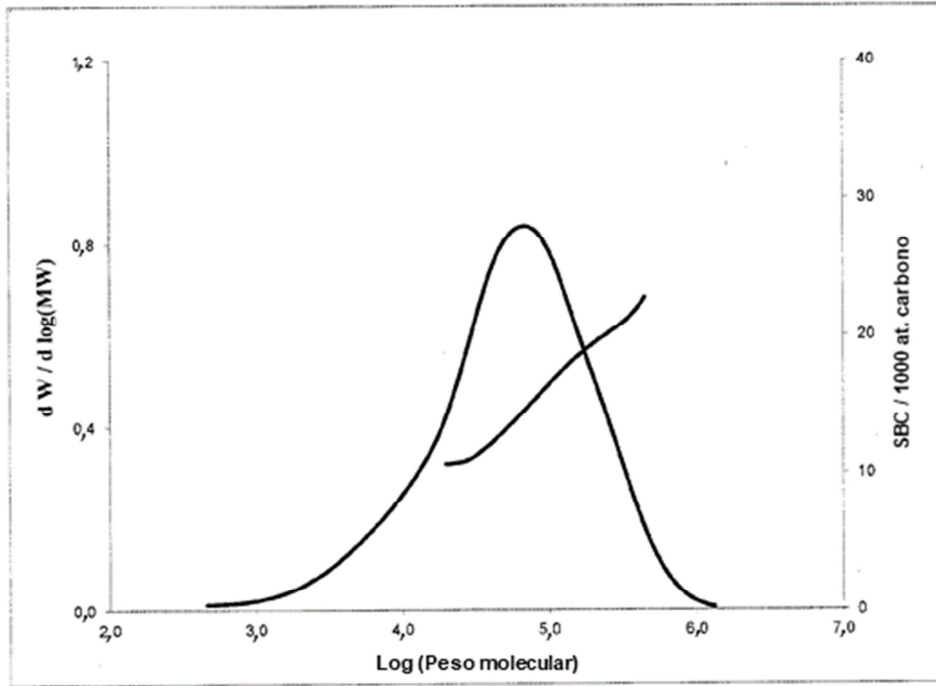


Fig. 4A

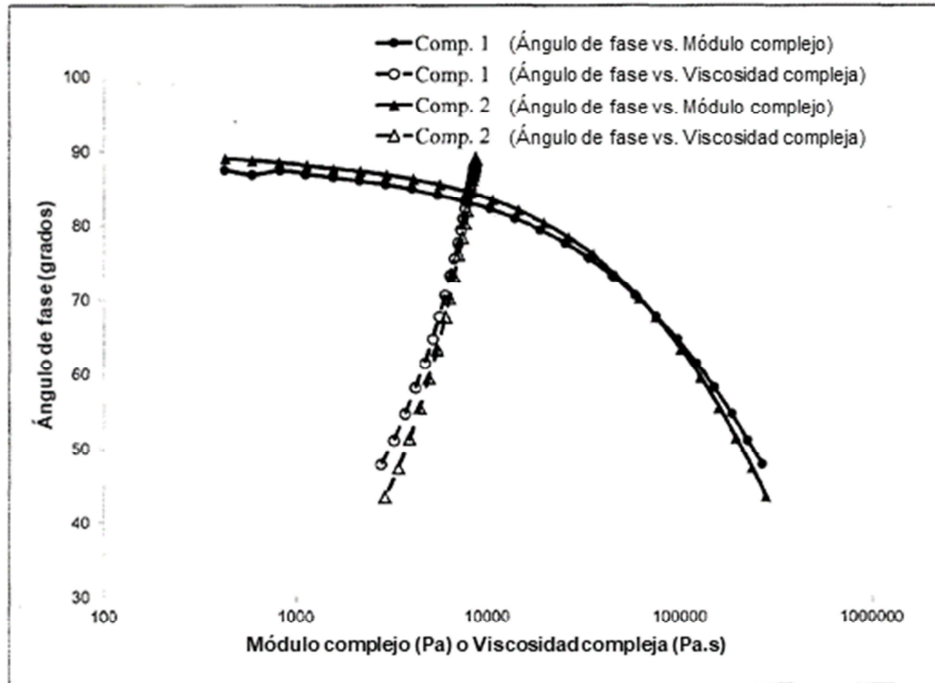




Fig. 4B

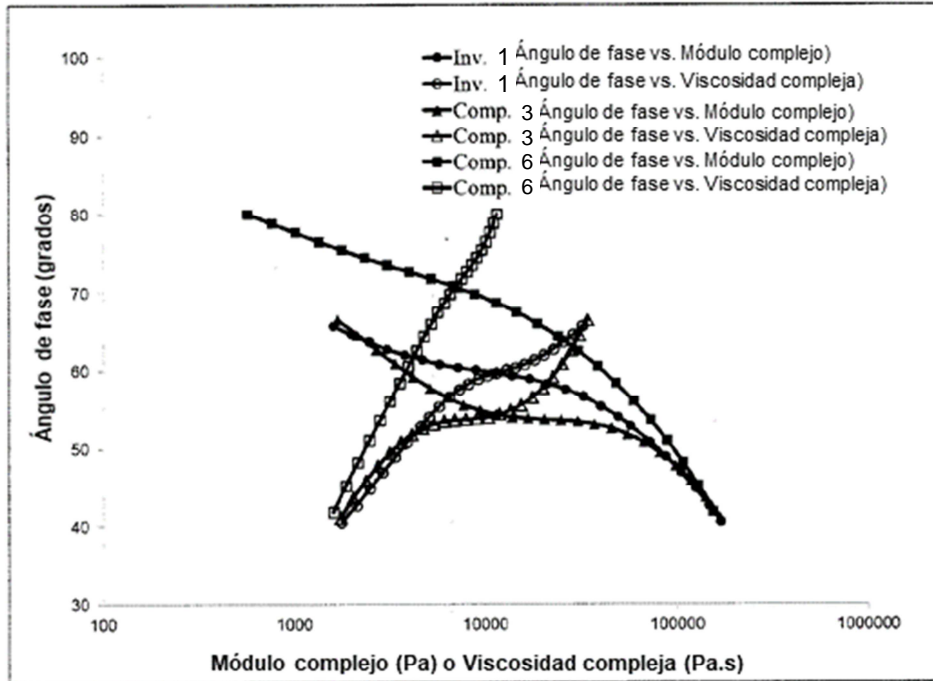


Fig. 5

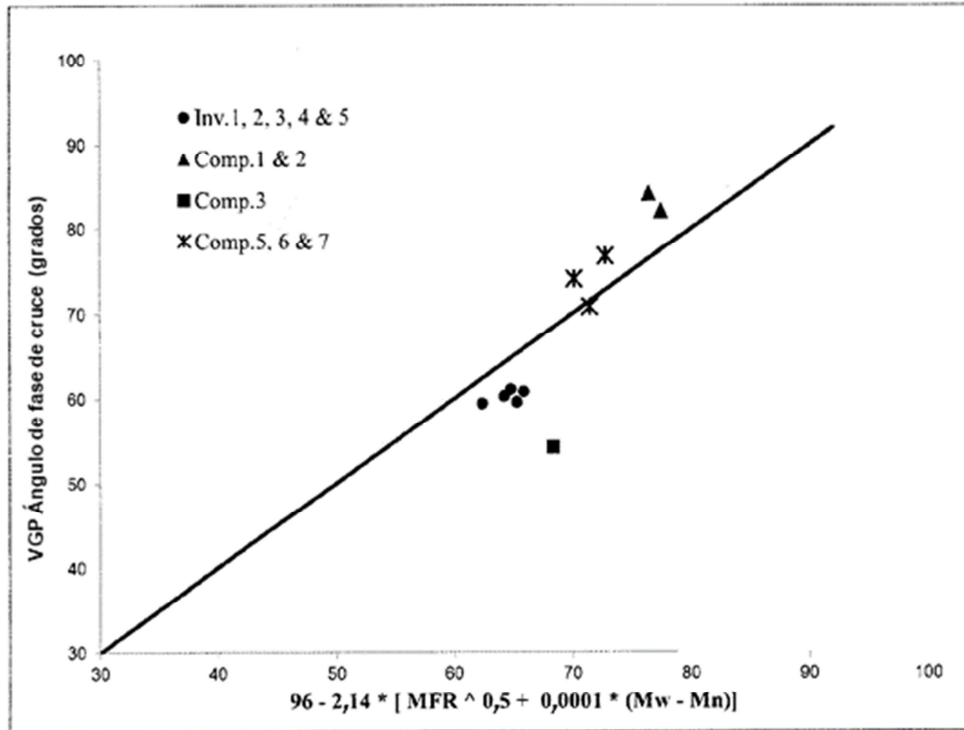


Fig. 6

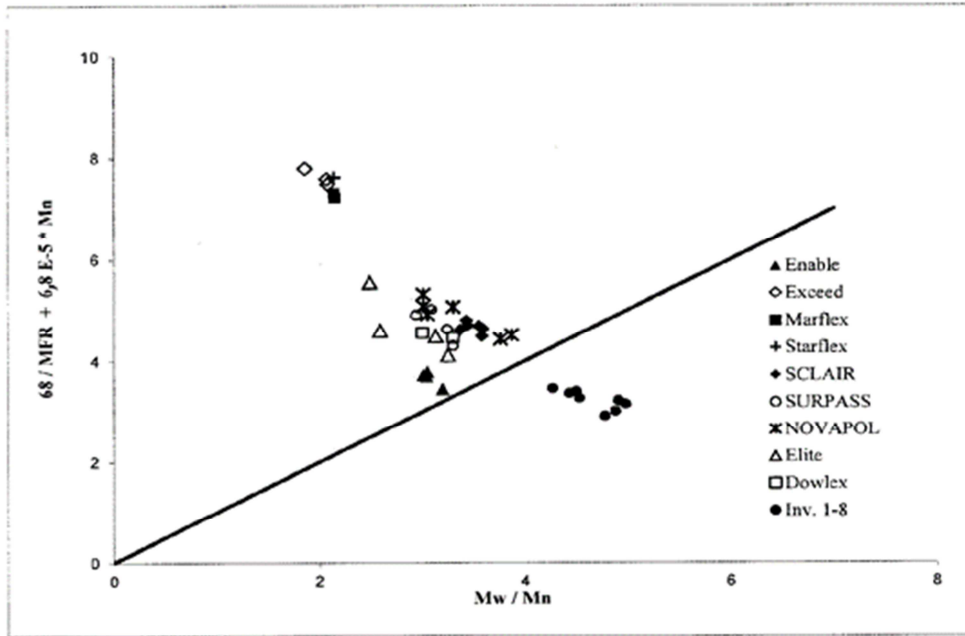


Fig. 7

