

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 906**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2014** **PCT/US2014/037664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014** **WO14186272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2014** **E 14733767 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 2997054**

54 Título: **Poliolefinas a base de metalloceno tratadas con peróxido con resistencia a la fusión mejorada**

30 Prioridad:

14.05.2013 US 201313893516

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.09.2019

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**CUI, LILI;
SUKHADIA, ASHISH M y
ROHATGI, VIVEK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 724 906 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

Poliolefinas a base de metalloceno tratadas con peróxido con resistencia a la fusión mejorada

Antecedentes de la invención

5 En varias aplicaciones de película de calibre grueso para resinas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, en inglés), tales como aplicaciones de geomembranas, pueden ser importantes la resistencia a la fusión para tratamiento de película soplada y la estabilidad de la burbuja. Adicionalmente, la densidad de la resina de LLDPE puede reducirse para mejorar la flexibilidad de la película, sin embargo, la reducción en la densidad puede afectar negativamente a la rigidez y a la temperatura máxima de uso (por ejemplo, temperatura de reblandecimiento y/o de fusión) de la película.

10 Sería beneficioso producir resinas de LLDPE con buena resistencia a la fusión y suficiente flexibilidad después de la conversión en película, sin sacrificar la temperatura máxima de uso y la rigidez de la película. Según esto, es a estos fines a los que se refiere la presente invención.

El documento US 2007/0179044 A1 describe composiciones catalíticas para producir polímeros de alto peso molecular con bajos niveles de ramificación de cadena larga.

Sumario de la invención

15 La presente invención se refiere a copolímeros de etileno/ α -olefina con una relación Mp/Mn menor que 5, o igual a 5, una relación de Mz/Mp menor que, o igual a 2.3, y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa-s, y de 0.008 a 0.04 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales. En más aspectos, estos polímeros de etileno pueden tener un índice de fusión en un intervalo de 0 a aproximadamente 2 y/o una relación de IFAC/IF (índice de fusión de alta carga/índice de fusión) en un intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 y/o una densidad en un intervalo de aproximadamente 0.895 g/cm³ a aproximadamente 0.928 g/cm³ y/o una relación de Mp/Mn en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 y/o una relación de Mz/Mp en un intervalo de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 2.3 y/o un Mp en un intervalo de aproximadamente 75 000 a aproximadamente 250 000 g/mol y/o un Mn en un intervalo de aproximadamente 10 000 a aproximadamente 70 000 g/mol y/o un Mz en un intervalo de aproximadamente 175 000 a aproximadamente 300 000 g/mol y/o una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 1×10^5 Pa-s a aproximadamente 1×10^6 Pa-s y/o un parámetro CY-a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0.08 a aproximadamente 0.28 y/o un punto de fusión máximo en un intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C y/o una temperatura de reblandecimiento Vicat en un intervalo de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 110 °C y/o una diferencia entre el punto de fusión máximo y la temperatura de reblandecimiento Vicat menor que, o igual a aproximadamente 16 °C y/o una distribución de comonomeros inversa. Estos polímeros de etileno pueden usarse para producir varios artículos manufacturados, tales como películas sopladas y películas fundidas.

Los procedimientos para producir estos polímeros de etileno que usan una resina de base y un compuesto de peróxido también se describen en la presente memoria. Típicamente, la resina de base puede producirse usando un sistema catalítico a base de metalloceno y puede caracterizarse por una estrecha distribución de peso molecular.

35 Tanto el sumario anterior como la descripción detallada a continuación proporcionan ejemplos y son solamente explicativos. Según esto, el sumario anterior y la descripción detallada a continuación no deberían considerarse restrictivos. Además, se pueden proporcionar particularidades o variaciones además de las expuestas en la presente memoria. Por ejemplo, ciertos aspectos y realizaciones pueden referirse a varias combinaciones y subcombinaciones de particularidades descritas en la descripción detallada.

Breve descripción de las figuras

40 La figura 1 presenta una representación gráfica de la reología dinámica (viscosidad frente a velocidad de cizallamiento) a 190 °C para los polímeros de los ejemplos 1-8.

La figura 2 presenta una representación gráfica de la tracción (tensión frente a la deformación) para las películas sopladas de 0.254 mm (10 milipulgadas) de los ejemplos 1-4 en la dirección transversal (DT).

45 La figura 3 presenta una representación gráfica de la tracción (tensión frente a la deformación) para películas sopladas de 0.254 mm (10 milipulgadas) de los ejemplos 1-4 en la dirección de la máquina (DM).

La figura 4 presenta una representación gráfica de la tracción (tensión frente a la deformación) para películas sopladas de 0.0254 mm (1 milipulgada) de los ejemplos 1-4 en la dirección transversal (DT).

Definiciones

50 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de otro modo, las siguientes definiciones son aplicables a esta descripción. Si se usa un término en esta descripción, pero no se define de manera específica en la presente memoria, puede aplicarse la definición de la *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2ª Ed (1997), siempre que esa definición no entre en

conflicto con cualquier otra descripción o definición aplicada en la presente memoria o haga indefinida o no permita alguna reivindicación a la que se aplique esa definición.

Los grupos de elementos se indican usando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, puede indicarse un grupo de elementos usando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, los metales alcalinos para los elementos del grupo 1, elementos alcalinotérreos para los elementos del grupo 2, metales de transición para los elementos de los grupos 3-12 y halógenos o haluros para los elementos del grupo 17.

Los términos «uno», «una», «el, la», etc., incluyen alternativas plurales, por ejemplo, al menos uno, a menos que se especifique de otro modo. Por ejemplo, la descripción de «un soporte activador» o «un compuesto de metaloceno» abarca un soporte activador o compuesto de metaloceno, respectivamente, o mezclas o combinaciones de más de uno, a menos que se especifique de otro modo.

El término «polímero» incluye en la presente memoria de manera genérica homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, y así sucesivamente. Un copolímero procede de un monómero olefínico y un comonómero olefínico, mientras que un terpolímero procede de un monómero olefínico y dos comonómeros olefínicos. Según esto, «polímero» abarca copolímeros, terpolímeros, etc., procedentes de cualquier monómero y comonómero(s) olefínico(s) descrito(s) en la presente memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno, y similares. Como ejemplo, un copolímero olefínico, tal como un copolímero de etileno, puede proceder de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se podría clasificar como copolímero de etileno/1-hexeno.

De manera similar, el alcance del término «polimerización» incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización podría implicar poner en contacto un monómero olefínico (por ejemplo, etileno) y un comonómero olefínico (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

El término «metaloceno», como se usa en la presente memoria, describe compuestos que comprenden al menos un resto de tipo η^3 a η^5 -cicloalcadienilo, en donde los restos η^3 a η^5 -cicloalcadienilo incluyen ligandos ciclopentadienilo, ligandos indenilo, ligandos fluorenilo y similares, incluyendo derivados o análogos parcialmente saturados o sustituidos de cualquiera de estos. Los posibles sustituyentes en estos ligandos pueden incluir H, por lo tanto está invención comprende ligandos tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares.

Los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, no dependen del producto o de la composición reales resultantes del contacto o de la reacción de los componentes iniciales de la composición, de la mezcla o del sistema catalíticos, de la naturaleza del sitio catalítico activo o del destino del cocatalizador, el (los) compuesto(s) de metaloceno, cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla de precontacto o el activador (por ejemplo, soporte activador), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, abarcan los componentes de partida iniciales de la composición, así como cualquier producto que pueda resultar de la puesta en contacto de estos componentes de partida iniciales y esto incluye sistemas catalíticos o composiciones catalíticas tanto homogéneos como heterogéneos. Los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, se usan indistintamente en toda esta descripción.

El término «producto de contacto» se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera, y durante cualquier extensión de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por mixtura o por mezcla. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede tener lugar en presencia o en ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede hacerse por cualquier método adecuado. Además, el término «producto de contacto» incluye mezclas, mixturas, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque «producto de contacto» puede incluir productos de reacción, no se requiere que reaccionen entre sí los respectivos componentes. De manera similar, el término «puesta en contacto» se usa en la presente memoria para referirse a materiales que pueden constituir una mixtura, que pueden mezclarse, suspenderse, disolverse, hacerse reaccionar, tratarse o ponerse en contacto de otro modo de cualquier otra manera.

Aunque puede usarse cualquier método, dispositivo y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria en la práctica o en el ensayo de la invención, se describen en la presente memoria los métodos, dispositivos y materiales típicos.

Las publicaciones comentadas en todo el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria debe interpretarse como una admisión de que los autores no estén facultados para antedatar dicha descripción en virtud de la invención previa.

Los solicitantes describen varios tipos de intervalos en la presente invención. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, los solicitantes pretenden describir o reivindicar de manera individual cada posible número que dicho intervalo pueda abarcar razonablemente, incluyendo los extremos del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos abarcados en la presente memoria. Por ejemplo, cuando los solicitantes describen o reivindican un resto o un compuesto químico con un cierto número de átomos de carbono, los solicitantes pretenden describir o reivindicar de manera individual cada posible número que dicho intervalo pueda abarcar, consistente con la descripción en la presente memoria. Por ejemplo, la descripción de que un compuesto es una olefina C_3 a C_{18} , o en un lenguaje alternativo, una olefina que tiene de 3 a 18 átomos de carbono, como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que puede seleccionarse independientemente de una olefina que tenga 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 o 18 átomos de carbono, así como cualquier intervalo entre estos dos números (por ejemplo, una olefina C_4 a C_{10}) e incluyendo también cualquier combinación de intervalos entre estos dos números (por ejemplo, una olefina C_3 a C_8 y una C_{12} a C_{16}).

De manera similar, otro ejemplo representativo a continuación para el peso molecular promedio numérico (M_n) de un polímero de etileno consistente con un aspecto de esta invención. Por una descripción de que el M_n puede estar en un intervalo de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 70 000 g/mol, los solicitantes pretenden citar que el M_n puede ser igual a aproximadamente 30 000, aproximadamente 35 000, aproximadamente 40 000, aproximadamente 45 000, aproximadamente 50 000, aproximadamente 55 000, aproximadamente 60 000, aproximadamente 65 000 o aproximadamente 70 000 g/mol. Adicionalmente, el M_n puede estar en cualquier intervalo de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 70 000 (por ejemplo, de aproximadamente 35 000 a aproximadamente 65 000) y esto también incluye cualquier combinación de intervalos entre aproximadamente 30 000 y aproximadamente 70 000 (por ejemplo, el M_n puede estar en un intervalo de aproximadamente 30 000 a aproximadamente 45 000, o de aproximadamente 50 000 g/mol a aproximadamente 65 000). Asimismo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deberían interpretarse de una manera similar a estos dos ejemplos.

Los solicitantes se reservan el derecho de requerir fuera o excluir cualquier miembro individual de cualquiera de dichos grupos, incluyendo cualquier subintervalo o combinación de subintervalos en el grupo, que puedan ser reivindicados según un intervalo o de cualquier manera similar, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes puedan ignorar en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de requerir fuera o excluir cualquier sustituyente, análogo, compuesto, ligando, estructura o grupo, individuales, de los mismos, o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por alguna razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para justificar una referencia que los solicitantes puedan ignorar en el momento de la presentación de la solicitud.

Como se usa en la presente memoria, «DM» se refiere a la dirección de la máquina y «DC» se refiere a la dirección cruzada. La dirección cruzada también puede referirse en la presente memoria como la dirección transversal (DT). Se analizan en toda esta descripción varias propiedades de los polímeros y las películas. A continuación se enumeran estas propiedades y sus correspondientes procedimientos de ensayo analíticos y las condiciones:

El índice de fusión (IF, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición F a 190 °C con un peso de 2.16 kg. El índice de fusión de alta carga (IFAC, g/10 min) se determinó según ASTM D1238 condición E a 190 °C con un peso de 21.6 kg. Se determinó la densidad del polímero en gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³) en una muestra moldeada por compresión, enfriada a aproximadamente 15 °C por minuto y acondicionada durante aproximadamente 40 horas a 23 °C según ASTM D1505 y ASTM D4703.

Se determinó la temperatura de reblandecimiento Vicat según ASTM D1525 (carga 1, velocidad A, °C). Se determinó el punto de fusión máximo usando calorimetría diferencial de barrido (DSC, en inglés) como se describe en ASTM D3418 (2° calentamiento, °C) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Se obtuvieron los pesos moleculares y las distribuciones de peso molecular usando una unidad cromatográfica de alta temperatura PL 220 SEC (Polymer Laboratories) con triclorobenceno (TCB) como disolvente, con un caudal de 1 ml/minuto a una temperatura de 145 °C. Se usó BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) en una concentración de 0.5 g/L como estabilizante en el TCB. Se usó un volumen de inyección de 200 µL con una concentración de polímero nominal de 1.5 mg/mL. La disolución de la muestra en TCB estabilizado se llevó a cabo calentando a 150 °C durante cinco horas con agitación suave ocasional. Las columnas usadas fueron tres columnas PLgel Mixed A LS (7.8 mm x 300 mm) y se calibraron con un estándar de polietileno lineal amplio (Chevron Phillips Chemical Marlex BHB 5003) para el que se había determinado el peso molecular. M_n es el peso molecular promedio numérico, M_p es el peso molecular promedio ponderal y M_z es el peso molecular promedio z.

Se realizaron caracterizaciones reológicas fundidas como sigue. Se realizaron mediciones de cizallamiento oscilatorio de pequeña deformación (10 %) en un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc., usando geometría de placas paralelas. Se realizaron todos los ensayos reológicos a 190 °C. Los datos de la viscosidad del complejo $|\eta^*|$ frente a la frecuencia (ω) se ajustaron después a una curva usando el modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) de tres parámetros modificado para obtener la viscosidad a cizallamiento cero - η_0 , tiempo de relajación viscoso característico - τ_η y el parámetro de la anchura - a (el parámetro CY-a). El modelo empírico de Carreau-Yasuda (CY) simplificado es como sigue.

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

en donde: $|\eta^*(\omega)|$ = magnitud de viscosidad de cizallamiento del complejo;

η_0 = viscosidad a cizallamiento cero;

τ_η = tiempo de relajación viscoso;

5 a = parámetro «anchura» (parámetro CY-a);

n = fija la pendiente de tipo Power-Law final, fijada a 2/11 y

ω = frecuencia angular de deformación por cizallamiento oscilatorio.

Los detalles de la significancia y la interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en:
 10 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).

Los niveles de RCL de las muestras se calcularon usando el método de Janzen y Colby (*J. Mol. Struct.*, 485/486, 569
 (1999)), de los valores de viscosidad a cizallamiento cero, η_0 (estimados del modelo de Carreau-Yasuda adaptado
 para datos de viscosidad de cizallamiento dinámica) y valores medidos de M_p obtenidos usando un detector de
 15 dispersión de luz multiángulo Dawn EOS (Wyatt). Véase Y. Yu, D. C. Rohlffing, G. R. Hawley y P. J. DesLauriers,
Polymer Preprint, 44, 50, (2003). La viscosidad del fundido a cizallamiento cero se obtuvo adaptando la ecuación de
 Carreau-Yasuda a la viscosidad experimental derivada a 190 °C como una función de la velocidad de cizallamiento.

La distribución de comonomeros y el contenido de ramificación de cadena corta pueden determinarse como se
 describe en P. J. DesLauriers, D. C. Rohlffing y E. T. Hsieh en *Polymer*, 43, 159 (2002) y en la Patente de EE.UU. Nº
 20 8,114,946.

Se produjeron muestras de películas sopladas en una línea de película soplada a escala de laboratorio usando
 condiciones típicas de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, en inglés) como sigue: diámetro de boquilla de 100
 mm (4 pulgadas), abertura de la boquilla 2.8 mm (0.110 pulgadas), extrusor de doble husillo de 37.5 mm (1.5 pulgadas)
 de diámetro provisto de husillo de barrera con una sección de mezcla de Maddock en el extremo (L/D=24, relación de
 25 compresión 2.2:1), velocidad del husillo de 7 rad/s a 12 rad/s (de 70 rpm a 115 rpm) (velocidad de producción
 aproximadamente entre 20 kg/h y 27 kg/h (entre 45 lb/h y 60 lb/h)), relación de soplado 2.5:1 (BUR, del inglés *blow up*
ratio), configuración de burbuja «in-pocket» con una «altura de la línea de enfriamiento» (FLH, del inglés *freeze line*
height) entre 20 cm y 28 cm (entre 8 pulgadas y 11 pulgadas), temperaturas de ajuste del cilindro y la boquilla 190 °C
 (375 °F) y película de 0.0254 mm (1 milipulgada) y 250 micrómetros (10 milipulgadas) de espesor. Se logró el
 30 enfriamiento con un anillo de aire Dual Lip usando aire ambiental (laboratorio) a aproximadamente 25 °C (de 75 °F a
 80 °F). Estas condiciones de tratamiento particulares se eligieron porque las propiedades de la película así obtenida
 eran representativas típicamente de las obtenidas a partir de condiciones de soplado de película a escala comercial
 mayores.

Las curvas de tensión frente a deformación y otras propiedades de la película (por ejemplo, véase la tabla III) se
 35 realizaron según ASTM D882.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, en general, a polímeros a base de etileno que tienen una única combinación de
 propiedades poliméricas. Los artículos, tales como películas sopladas y fundidas, pueden producirse a partir de estos
 polímeros a base de etileno y son adecuados en diversas aplicaciones de uso final.

40 Polímeros de etileno

En general, los polímeros descritos en la presente memoria son polímeros a base de etileno, o polímeros de etileno,
 que abarcan copolímeros, de etileno y al menos un comonomero olefínico. Los comonomeros que pueden
 copolimerizarse con etileno con frecuencia pueden tener de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular. Por
 ejemplo, los comonomeros típicos pueden incluir propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno,
 45 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno,
 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales (por ejemplo, 1-octeno), los cuatro nonenos normales,
 los cinco decenos normales y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos, pero sin limitarse a estos. En
 un aspecto, el comonomero olefínico puede comprender una olefina C_3-C_{18} ; alternativamente, el comonomero olefínico
 puede comprender una olefina C_3-C_{10} ; alternativamente, el comonomero olefínico puede comprender una olefina
 50 C_4-C_{10} ; alternativamente, el comonomero olefínico puede comprender una α -olefina C_3-C_{10} ; o alternativamente, el
 comonomero olefínico puede comprender una α -olefina C_4-C_{10} .

Según otro aspecto de esta invención, el monómero olefínico puede comprender etileno y el comonómero olefínico puede incluir propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y similares, o combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. En otro aspecto más, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el comonómero puede comprender 1-buteno; 5
alternativamente, 1-hexeno; o alternativamente, 1-octeno. Típicamente, la cantidad del comonómero, basada en el peso total de monómero (etileno) y comonómero, puede estar en un intervalo de aproximadamente 0.01 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, de aproximadamente 0.1 % en peso a aproximadamente 35 % en peso, de aproximadamente 0.5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 18 % en peso, o de 10
aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 15 % en peso.

El polímero de etileno de esta invención es un copolímero de etileno/ α -olefina. Por ejemplo, el polímero de etileno puede ser un copolímero de etileno/1-buteno, un copolímero de etileno/1-hexeno, o un copolímero de etileno/1-octeno. En aspectos particulares contemplados en la presente memoria, el polímero de etileno puede ser un copolímero de etileno/1-hexeno.

Un polímero de etileno de la presente invención tiene una relación M_p/M_n menor que, o igual a 5, una relación de M_z/M_p menor que, o igual a 2.3 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa·s. Otro ejemplo de polímero de etileno de la presente invención puede tener una relación M_p/M_n en un intervalo de 2 a 5, una relación de M_z/M_p en un intervalo de 1.5 a 2.3 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 8×10^4 Pa·s a 2×10^6 Pa·s. Otro ejemplo más de un polímero de etileno de la presente invención 20
puede tener una relación M_p/M_n en un intervalo de 2.1 a 3.5, una relación de M_z/M_p en un intervalo de 1.5 a 2.2 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 1×10^5 Pa·s a 1×10^6 Pa·s. Estos ejemplos de polímeros de etileno consistentes con la presente invención también pueden tener cualquiera de las propiedades poliméricas enumeradas a continuación y en cualquier combinación.

Los polímeros de etileno según algunos aspectos de esta invención pueden tener, en general, un índice de fusión (IF) de 0 a 10 g/10 min. Los IF en el intervalo de 0 a 5 g/10 min, de 0 a 2 g/10 min, o de 0 a 1 g/10 min, se contemplan en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede tener un IF en un intervalo de 0.05 a 2 g/10 min, de 0.05 a 1 g/10 min, de 0.05 a 0.8 g/10 min, de 0 a 1 g/10 min, de 0.1 a 0.8 g/10 min, de 0.15 a 1 g/10 min, o de 0.15 a 0.75 g/10 min.

Los polímeros de etileno según esta invención pueden tener una relación de IFAC/IF mayor que 5; alternativamente, mayor que 10; alternativamente, mayor que 15; o alternativamente, mayor que 25. Intervalos adecuados para IFAC/IF pueden incluir de 10 a 60, de 15 a 50, de 20 a 50, de 20 a 45, de 20 a 40, o de 25 a 35 y similares, pero sin limitarse a éstos.

Las densidades de los copolímeros a base de etileno descritos en la presente memoria con frecuencia son menores que 0.930 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de un copolímero de etileno puede ser menor que 0.928, menor que 0.925, o menor que 0.92 g/cm³. Incluso, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de 0.895 a 0.928 g/cm³, tales como, por ejemplo, de 0.90 a 0.925 g/cm³, de 0.905 a 0.925 g/cm³, o de 0.91 a 0.92 g/cm³.

Los polímeros de etileno consistentes con varios aspectos de la presente invención pueden tener, en general, una distribución de peso molecular estrecha y con frecuencia pesos moleculares promedio ponderales (los M_p) en un intervalo de 75 000 a 250 000 g/mol, de 85 000 a 200 000 g/mol, de 90 000 a 150 000 g/mol, de 100 000 a 150 000 g/mol, de 85 000 a 140 000 g/mol, o de 100 000 a 175 000 g/mol, y similares. Asimismo, los intervalos no limitantes adecuados del peso molecular promedio numérico (M_n) pueden incluir de 7 000 a 70 000 g/mol, de 10 000 a 70 000 g/mol, de 25 000 a 70 000 g/mol, de 30 000 a 70 000 g/mol o de 35 000 a 65 000 g/mol, y similares. Además, los intervalos adecuados para el peso molecular promedio z (M_z) pueden incluir, por ejemplo, de 175 000 a 350 000 g/mol, de 175 000 a 300 000 g/mol, de 200 000 a 350 000 g/mol, de 200 000 a 300 000 g/mol, de 210 000 a 290 000 g/mol o de 225 000 a 275 000 g/mol, y similares.

La relación de M_p/M_n , o índice de polidispersidad, para los polímeros de esta invención es menor que, o igual a 5, menor que, o igual a 4.5, menor que, o igual a 3.5, o menor que, o igual a 3. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de M_p/M_n puede estar en un intervalo de 2 a 5, de 2 a 4, o de 2 a 3.5. En otros aspectos, la relación de M_p/M_n puede estar en un intervalo de 2 a 3, de 2.1 a 3.5, de 2.1 a 3, de 2.1 a 2.8, o de 2.1 a 2.7.

La relación de M_z/M_p para los polímeros de esta invención es menor que 2.3, o igual a 2.3, o menor que 2.2, o igual a 2.2. Por ejemplo, la relación M_z/M_p puede estar en un intervalo de 1.5 a 2.3, de 1.5 a 2.2, de 1.5 a 2.1, o de 1.5 a 2.

En general, los polímeros de etileno consistentes con aspectos de la presente invención tienen niveles de ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales en un intervalo de 0.008 a 0.04, de 0.009 a 0.035, o de 0.01 a 0.03 RCL por 1000 átomos de carbono totales. En algunos aspectos, el número de RCL por 1000 átomos de carbono totales puede estar en un intervalo de 0.008 a 0.035, de 0.01 a 0.025, o de 0.012 a 0.022 RCL por 1000 átomos de carbono totales.

Los copolímeros de etileno descritos en la presente memoria pueden presentar, en algunos aspectos, una distribución de comonómeros inversa, es decir, un contenido de ramificación de cadena corta que, en general, se incrementa a medida que se incrementa el peso molecular, por ejemplo, los componentes de peso molecular superior del polímero tienen, en general, una incorporación de comonómero mayor que los componentes de peso molecular inferior.

Típicamente, hay una incorporación creciente de comonómeros con el incremento del peso molecular. Por ejemplo, el número de cadenas de ramificación corta (las RCC) por 1000 átomos de carbono totales puede ser mayor con M_p que con M_n . En un aspecto, la relación del número de ramificaciones de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales del polímero con M_p al número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero con M_n puede estar en un intervalo de aproximadamente 1.1:1 a aproximadamente 5:1, o alternativamente, en un intervalo de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 4:1.

Los polímeros de etileno descritos en la presente memoria tienen una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa·s, o mayor que, o igual a 1×10^5 Pa·s. Aunque no se pretende la vinculación a la teoría, los solicitantes creen que una viscosidad a cizallamiento cero mayor puede correlacionarse con una mayor resistencia a la fusión del polímero (por ejemplo, mejor estabilidad de la burbuja en película soplada). Los intervalos Pa·s adecuados para la viscosidad Pa·s a cizallamiento cero pueden incluir de 8×10^4 Pa·s a 2×10^6 Pa·s, de 1×10^5 Pa·s a 2×10^6 Pa·s, de 1×10^5 Pa·s a 1×10^6 Pa·s, de 1×10^5 Pa·s a 8×10^5 Pa·s, o de 1×10^5 Pa·s a 5×10^5 Pa·s.

En algunos aspectos, el polímero de etileno puede tener un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de 0.08 a 0.28, de 0.09 a 0.25, de 0.1 a 0.25, de 0.1 a 0.22, de 0.08 a 0.18, de 0.1 a 0.2, o de 0.1 a 0.18.

El punto de fusión máximo del polímero de etileno (2° calentamiento, DSC) con frecuencia puede ser menor que 125 °C o igual a 125 °C y con más frecuencia, menor que 120 °C o igual a 120 °C. Por ejemplo, el punto de fusión máximo del polímero de etileno puede estar en un intervalo de 100 °C a 120 °C, de 105 °C a 120 °C, o de 110 °C a 120 °C.

La temperatura de reblandecimiento Vicat del polímero de etileno con frecuencia puede ser al menos 90 °C y con más frecuencia, al menos 95 °C. Por ejemplo, la temperatura de reblandecimiento Vicat del polímero de etileno puede estar en un intervalo de 100 °C a 120 °C, de 100 °C a 110 °C, de 95 °C a 110 °C, o de 95 °C a 105 °C.

En general, la diferencia (o delta) entre el punto de fusión máximo y la temperatura de reblandecimiento Vicat del polímero de etileno puede ser menor que, o igual a 20 °C, tal como, por ejemplo, menor que, o igual a 18 °C, menor que, o igual a 16 °C, o menor que, o igual a 14 °C.

Consistente con aspectos de la presente invención, el polímero de etileno puede producirse a partir de una resina de base (analizado a continuación) por un procedimiento que comprende poner en contacto la resina de base con un compuesto de peróxido a una temperatura suficiente para generar grupos peróxido en un intervalo de 10 ppm a 50 ppm de grupos peróxido, basado en el peso de la resina de base. En algunos aspectos, la cantidad de grupos peróxido en el compuesto de peróxido, basado en el peso de la resina de base, puede estar en un intervalo de 10 ppm a 45 ppm, de 15 ppm a 50 ppm, de 15 ppm a 45 ppm, de 20 ppm a 50 ppm, de 20 ppm a 45 ppm, de 25 ppm a 50 ppm, o de 25 ppm a 45 ppm.

El compuesto de peróxido puede ser cualquier compuesto que contenga uno o más grupos peróxido (O-O), ejemplos adecuados del cual pueden incluir 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, 4,4'-di(t-butilperoxi)valerato de n-butilo y similares, pero sin limitarse a estos.

En un aspecto, la etapa de puesta en contacto de la resina de base con compuesto de peróxido puede comprender un procedimiento de fusión de una mezcla (o mezcla) de la resina de base y el compuesto de peróxido a cualquier temperatura adecuada de tratamiento del fundido tal como, por ejemplo, una temperatura en un intervalo de 120 °C a 300 °C, una temperatura en un intervalo de 150 °C a 250 °C, una temperatura en un intervalo de 175 °C a 225 °C, etc. La temperatura apropiada puede depender de la composición del compuesto de peróxido y la temperatura a la que se liberan grupos peróxido. Previamente a poner en contacto el compuesto de peróxido, la resina de base puede estar en cualquier forma adecuada incluyendo, por ejemplo, borra, polvo, granulado, píldora, disolución, suspensión, emulsión y similares. De manera similar, el compuesto de peróxido puede estar en forma sólida, en disolución o en suspensión. Un método particular usa mezcla madre a base de resina del compuesto de peróxido y se pone en contacto con la resina de base después de haberse fundido.

La presente invención no está limitada a ningún método particular de puesta en contacto y de tratamiento de fusión de la resina de base y el compuesto de peróxido. Pueden emplearse varios métodos de mezcla y/o elaboración, como reconocerían los expertos la materia. En un aspecto, el tratamiento de fusión de la resina de base y el compuesto de peróxido puede realizarse en un sistema de extrusión de doble husillo. En otro aspecto, el tratamiento de fusión de la resina de base y el compuesto de peróxido puede realizarse en un sistema de extrusión de un solo husillo.

Películas y artículos

Los artículos manufacturados pueden estar formados por, y/o pueden comprender los polímeros de etileno de esta invención, y, según esto, están abarcados en la presente memoria. Por ejemplo, los artículos que pueden comprender polímeros de etileno de esta invención pueden incluir, una película para la agricultura, una parte automotriz, un frasco, un tambor, una fibra o un tejido, una película o un contenedor para envase de alimentos, un artículo para servicio

alimenticio, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material médico, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares, pero sin limitarse a estos. Pueden emplearse varios procedimientos para formar estos artículos. Ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen moldeado por inyección, moldeado por soplado, moldeado rotacional, extrusión de película, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, termoconformado y similares. Adicionalmente, con frecuencia se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar un tratamiento beneficioso a los polímeros o atributos de productos de uso final. Dichos procedimientos y materiales se describen en *Modern Plastics Encyclopedia*, expedida a mediados de noviembre de 1995, vol. 72, n.º 12 y *Film Extrusion Manual - Process, Materials, Properties*, TAPPI Press, 1992.

En algunos aspectos, el artículo producido a partir de, y/o que comprende un polímero de etileno de esta invención, es una película producto. Por ejemplo, la película puede ser una película soplada o una película fundida que sea producida a partir de, y/o que comprenda un polímero de etileno descrito en la presente memoria. Dichas películas también pueden contener uno más aditivos, ejemplos no limitantes de los cuales pueden incluir un antioxidante, un eliminador de ácido, un aditivo antibloqueo, un aditivo antideslizante, un colorante, una carga, un agente auxiliar de elaboración, un inhibidor UV, y similares, así como combinaciones de los mismos.

Los solicitantes también contemplan un método para fabricar una película (por ejemplo, una película soplada, una película fundida, etc.) que comprende cualquier polímero de etileno descrito en la presente memoria. Por ejemplo, el método puede comprender el tratamiento de fusión del polímero de etileno por una boquilla para conformar la película. Convenientemente, la boquilla puede estar configurada a base de la película que se tiene que producir, por ejemplo, una boquilla de película soplada anular para producir una película soplada, una boquilla de ranura o de película fundida para producir una película fundida, y así sucesivamente. Por otra parte, puede emplearse cualquier medio adecuado de tratamiento de fusión, aunque puede utilizarse típicamente la extrusión. Como anteriormente, los aditivos pueden combinarse con el polímero de etileno en la etapa de tratamiento de fusión (etapa de extrusión), tales como antioxidantes, eliminadores de ácido, aditivos antibloqueo, aditivos antideslizantes, colorantes, cargas, agentes auxiliares de elaboración, inhibidores UV, y similares, así como combinaciones de los mismos.

Las películas descritas en la presente memoria, fundidas o sopladas, pueden tener cualquier grosor que sea adecuado para la aplicación particular de uso final y, con frecuencia, el grosor de la película puede estar en un intervalo de 0.0127 mm (0.5 milipulgadas) a 6.35 mm (250 milipulgadas), o de 0.0254 mm (1 milipulgada) a 5.08 mm (200 milipulgadas). Se emplean, en general, películas más gruesas en geomembrana y aplicaciones relacionadas y estas películas pueden tener grosores en un intervalo de 0.254 mm (10 milipulgadas) a 5.08 mm (200 milipulgadas), de 0.508 mm (20 milipulgadas) a 5.08 mm (200 milipulgadas), de 0.635 mm (25 milipulgadas) a 3.81 mm (150 milipulgadas), de 0.762 mm (30) a 3.048 mm (120 milipulgadas), o de 1.016 mm (40) a 2.54 mm (100 milipulgadas).

En un aspecto e inesperadamente, las películas descritas en la presente memoria, fundidas o sopladas, pueden tener, en general, un límite de elasticidad no diferenciado en la dirección transversal (DT). Aunque no se pretende la vinculación a la teoría, los solicitantes creen que las películas gruesas con un límite de elasticidad no diferenciado pueden ser menos susceptibles de fluidización o deficiencias en pliegue y/o áreas dobladas. Una medida del límite de elasticidad no diferenciado es la relación de la tensión máxima en una deformación menor que un 40 % a la tensión en una deformación en el intervalo del 40 % a 60 %, en una curva de tensión frente a deformación en la DT para una película de 0.254 mm (10 milipulgadas) (por ejemplo, una película soplada, una película fundida). En algunos aspectos, la relación puede ser menor que, o igual a 1, menor que, o igual a aproximadamente 0.99, o menor que, o igual a aproximadamente 0.98, mientras que en otros aspectos, la relación puede estar en un intervalo de aproximadamente 0.85 a 1, de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 0.99, o de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 0.98. En otro aspecto, límite de elasticidad no diferenciado, en general, puede medirse por la relación de la tensión máxima en una deformación menor que un 40 % a la tensión máxima en una deformación en el intervalo del 40 % a 60 %, en una curva de tensión frente a deformación en la DT para una película de 0.0254 mm (1 milipulgada) (por ejemplo, una película soplada, una película fundida). En algunos aspectos, la relación puede ser menor que, o igual a 1.1, menor que, o igual a aproximadamente 1, menor que, o igual a aproximadamente 0.99, o menor que, o igual a aproximadamente 0.98, mientras que en otros aspectos, la relación puede estar en un intervalo de aproximadamente 0.85 a 1.1, de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 1, o de aproximadamente 0.9 a aproximadamente 0.99.

También inesperadamente, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.254 mm (10 milipulgadas), la pendiente no es negativa en el intervalo de deformación del 25 % a 50 % en algunos aspectos de esta invención. En más aspectos e inesperadamente, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.254 mm (10 milipulgada), la tensión en una deformación del 50 % puede ser mayor que la tensión en el límite de elasticidad. Asimismo, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.0254 mm (1 milipulgada), la pendiente no es negativa en el intervalo de deformación del 25 % a 30 %, en algunos aspectos de esta invención. Por otra parte, e inesperadamente, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.0254 mm (1 milipulgada), la relación de la tensión en deformación del 30 % a la tensión en el límite de elasticidad puede ser mayor que, o igual a 0.9, por ejemplo, mayor que, o igual a aproximadamente 0.95, mayor que 1 o igual a aproximadamente 1, en un intervalo de 0.9 a aproximadamente 1.2, en un intervalo de 0.9 a aproximadamente 1.1, en un intervalo de aproximadamente 0.95 a aproximadamente 1.2, en un intervalo de aproximadamente 0.95 a aproximadamente 1.1 y similares. Para estas evaluaciones de película (tensión-deformación) de películas de 0.0254

mm (1 milipulgada) y 0.254 mm (10 milipulgadas), el equipo y las condiciones de fabricación usados son como se describió anteriormente en la presente memoria.

Resinas de base

- 5 La resina de base usada para producir el polímero de etileno es cualquier copolímero de etileno y al menos un comonómero olefínico descrito anteriormente para el polímero de etileno. Así, la resina de base es un copolímero de etileno/ α -olefina, tal como copolímero de etileno/1-buteno, copolímero de etileno/1-hexeno, o copolímero de etileno/1-octeno. Típicamente, por ejemplo, si la resina de base es un copolímero de etileno/1-hexeno, entonces el polímero de etileno producido a partir de la resina de base también es un copolímero de etileno/1-hexeno, aunque pueden usarse mezclas y combinaciones de varios tipos de homopolímeros y copolímeros.
- 10 La resina de base usada para producir polímeros de etileno según algunos aspectos de esta invención puede tener, en general, un índice de fusión (IF) de 0 a 5 g/10 min. Se contemplan IF en el intervalo de 0 a 2 g/10 min, de 0.25 a 5 g/10 min, o de 0.25 a 2 g/10 min en otros aspectos de esta invención. Por ejemplo, una resina de base puede tener un IF en un intervalo de 0.25 a 2.5 g/10 min, de 0.5 a 2.5 g/10 min, de 0.5 a 2 g/10 min, de 0.5 a 1.75 g/10 min, de 0.5 a 1.5 g/10 min, de 0.75 a 2 g/10 min, o de 0.75 a 1.75 g/10 min.
- 15 La resina de base usada para producir polímeros de etileno según esta invención puede tener una relación de IFAC/IF mayor que 5; alternatively, mayor que 8; alternatively, mayor que 10; o alternatively, mayor que 15. Los intervalos adecuados para IFAC/IF pueden incluir de 8 a 35, de 10 a 35, de 10 a 30, de 10 a 25, de 10 a 20, o de 15 a 30 y similares, pero sin limitarse a estos.
- 20 Las densidades de resina a base de copolímero usadas para producir copolímeros de etileno descritos en la presente memoria son, con frecuencia, menores que 0.930 g/cm³. En un aspecto de esta invención, la densidad de una resina de base puede ser menor que 0.928, menor que 0.925, o menor que 0.92 g/cm³. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad puede estar en un intervalo de 0.895 a 0.928 g/cm³, tales como, por ejemplo, de 0.90 a 0.925 g/cm³, de 0.905 a 0.925 g/cm³, o de 0.91 a 0.92 g/cm³.
- 25 Las resinas de base consistentes con varios aspectos de la presente invención pueden tener, en general, una estrecha distribución de peso molecular y, con frecuencia, con pesos moleculares promedio ponderales (Mp) en un intervalo de 75 000 a 250 000 g/mol, de 85 000 a 200 000 g/mol, de 90 000 a 150 000 g/mol, de 100 000 a 150 000 g/mol, de 85 000 a 140 000 g/mol o de 100 000 a 175 000 g/mol y similares. Asimismo, los intervalos no limitantes adecuados del peso molecular promedio numérico (Mn) pueden incluir de 7 000 a 70 000 g/mol, de 10 000 a 70 000 g/mol, de 25 000 a 70 000 g/mol, de 30 000 a 70 000 g/mol o de 35 000 a 65 000 g/mol y similares. Además, los intervalos adecuados para el peso molecular promedio z (Mz) pueden incluir, por ejemplo, de 165 000 a 350 000 g/mol, de 165 000 a 300 000 g/mol, de 175 000 a 300 000 g/mol, de 175 000 a 275 000 g/mol, de 200 000 a 300 000 g/mol o de 200 000 a 290 000 g/mol y similares.
- 30 La relación de Mp/Mn, o índice de polidispersidad, para las resinas de base de esta invención es menor que, o igual a 5, menor que, o igual a 4.5, menor que, o igual a 3.5, o menor que, o igual a 3. En algunos aspectos descritos en la presente memoria, la relación de Mp/Mn puede estar en un intervalo de 2 a 5, de 2 a 4, o de 2 a 3.5. En otros aspectos, la relación de Mp/Mn puede estar en un intervalo de 2 a 3, de 2.1 a 3.5, de 2.1 a 3, de 2.1 a 2.8, o de 2.1 a 2.7.
- 35 La relación de Mz/Mp para las resinas de base de esta invención es menor que, o igual a 2.3, o menor que, o igual a 2.2. Por ejemplo, la relación Mz/Mp puede estar en un intervalo de 1.5 a 2.3, de 1.5 a 2.2, de 1.5 a 2.1, o de 1.5 a 2.
- 40 Las resinas de base descritas en la presente memoria pueden tener, en algunos aspectos, una distribución de comonómeros inversa, es decir, un contenido de ramificación de cadena corta que, en general, se incremente a medida que se incremente el peso molecular, por ejemplo, los componentes de mayores pesos moleculares del polímero tienen, en general, mayor incorporación de comonómero que los componentes de peso molecular inferior. Típicamente, hay una incorporación de comonómero creciente con el incremento del peso molecular. Por ejemplo, el número de ramificaciones de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales puede ser mayor con Mp que con Mn. En un aspecto, la relación el número de ramificaciones de cadena corta (RCC) por 1000 átomos de carbono totales de la resina de base con Mp al número de RCC por 1000 átomos de carbono totales del polímero con Mn puede estar en un intervalo de aproximadamente 1.1:1 a aproximadamente 5:1, o alternatively, en un intervalo de aproximadamente 1.5:1 a aproximadamente 4:1.
- 45 En algunos aspectos, la resina de base puede tener un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.8, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 0.8, de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.7, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 0.7, de aproximadamente 0.45 a aproximadamente 0.75, de aproximadamente 0.55 a aproximadamente 0.75, o de aproximadamente 0.55 a aproximadamente 0.7.
- 50 El punto de fusión máximo de la resina de base (2° calentamiento, DSC), con frecuencia, puede ser menor que, o igual a aproximadamente 125 °C y con más frecuencia, menor que, o igual a aproximadamente 120 °C. Por ejemplo, el punto de fusión máximo de la resina de base puede estar en un intervalo de aproximadamente 100 °C a

aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 120 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 120 °C.

La temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de base, con frecuencia, puede ser al menos aproximadamente 90 °C y con más frecuencia, al menos aproximadamente 95 °C. Por ejemplo, la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de base puede estar en un intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 105 °C.

En general, la diferencia (o delta) entre el punto de fusión máximo y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de base puede ser menor que, o igual a aproximadamente 20 °C, tal como, por ejemplo, menor que, o igual a aproximadamente 18 °C, menor que, o igual a aproximadamente 16 °C, o menor que, o igual a aproximadamente 14 °C.

Consistente con aspectos de la presente invención, la resina de base puede producirse usando un sistema catalítico a base de metaloceno. Así, la resina de base puede producirse usando un sistema catalítico a base de metaloceno que contenga cualquier compuesto adecuado de metaloceno y cualquier activador adecuado (puede emplearse uno o más de un compuesto de metaloceno y uno o más de un activador). El compuesto de metaloceno puede comprender, por ejemplo, un metal de transición de los grupos III, IV, V, o VI de la tabla periódica de los elementos o una combinación de dos o más metales de transición. El compuesto de metaloceno puede comprender cromo, titanio, circonio, hafnio, vanadio, o una combinación de los mismos, o puede comprender titanio, circonio, hafnio, o una combinación de los mismos, en ciertos aspectos. Según esto, el compuesto de metaloceno puede comprender titanio, o circonio, o hafnio, por separado o combinados.

Aunque no se esté limitado a esto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno sin puente en un aspecto de esta invención. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio sin puente y/o un compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puente. En un aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. En otro aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio sin puente que contiene dos grupos ciclopentadienilo, dos grupos indenilo, o un grupo ciclopentadienilo y uno indenilo. Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno sin puente (por ejemplo, con circonio o hafnio) que pueden emplearse en sistemas catalíticos consistentes con aspectos de la presente invención se describen en las Patentes de EE.UU. N° 7,226,886 y 7,619,047.

En otros aspectos, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno dinuclear a base de circonio o hafnio sin puente. Por ejemplo, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de circonio sin puente, o un compuesto de metaloceno homodinuclear a base de hafnio sin puente, o un compuesto de metaloceno heterodinuclear a base de circonio y/o hafnio sin puente (es decir, un compuesto dinuclear con dos hafnios, o dos circonios, o un circonio y un hafnio). Estos y otros compuestos dinucleares adecuados (con puente y sin puente) se describen en las Patentes de EE.UU. N° 7,863,210; 7,919,639; 8,012,900 y 8,080,681.

El compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno con puente, por ejemplo, con titanio, circonio o hafnio. Según esto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio con puente con un grupo fluorenilo y sin grupos arilo en el grupo de puente, o un compuesto de metaloceno a base de circonio con puente con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y sin grupos arilo en el grupo de puente. Dichos metalocenos con puente, en algunos aspectos, pueden contener un sustituyente alqueno (por ejemplo, un alqueno terminal) en el grupo de puente y/o en un grupo de tipo ciclopentadienilo (por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo fluorenilo, etc.).

En otro aspecto, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puente con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente. Así, el compuesto de metaloceno puede comprender un compuesto de metaloceno a base de circonio o hafnio con puente con un grupo ciclopentadienilo y un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente; alternativamente, un compuesto de metaloceno a base de circonio con puente con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente; o alternativamente, un compuesto de metaloceno a base de hafnio con puente con un grupo fluorenilo y un grupo arilo en el grupo de puente. En estos y en otros aspectos, el grupo arilo en el grupo de puente puede ser un grupo fenilo. Opcionalmente, estos metalocenos con puente pueden contener un sustituyente alqueno (por ejemplo, un alqueno terminal) en el grupo de puente y/o en un grupo de tipo ciclopentadienilo.

Ejemplos ilustrativos y no limitantes de compuestos de metaloceno con puente (por ejemplo, con circonio o hafnio) que pueden emplearse en sistemas catalíticos consistentes con aspectos de la presente invención se describen en las Patentes de EE.UU. N° 7,041,617; 7,226,886; 7,517,939; 7,619,047 y 8,329,834.

En un aspecto, la composición catalítica contiene solo un compuesto de metaloceno, mientras que en otro aspecto, la composición catalítica contiene dos o más compuestos de metaloceno. Si se usan dos o más compuestos de metaloceno, las cantidades relativas de cada compuesto de metaloceno respectivo no están restringidas a ningún

intervalo particular. Por ejemplo, si la composición catalítica contiene dos compuestos de metaloceno, la relación en peso del primer componente catalítico de metaloceno al segundo componente catalítico de metaloceno puede estar en un intervalo de desde aproximadamente 1:100 a aproximadamente 100:1, de aproximadamente 1:50 a aproximadamente 50:1, de aproximadamente 1:25 a aproximadamente 25:1, de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 20:1, de aproximadamente 1:15 a aproximadamente 15:1, de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1. Según esto, los intervalos adecuados para la relación en peso del primer componente catalítico de metaloceno al segundo componente catalítico de metaloceno pueden incluir, de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, de aproximadamente 1:1.5 a aproximadamente 1.5:1, de aproximadamente 1:1.25 a aproximadamente 1.25:1, o de aproximadamente 1:1.1 a aproximadamente 1.1:1 y similares, pero sin limitarse a estos.

Típicamente, el sistema catalítico a base de metaloceno contiene un activador. Por ejemplo, el sistema catalítico puede contener un soporte activador, un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante, y similares, o cualquier combinación de los mismos. El sistema catalítico puede contener un activador o más de uno.

En un aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano, un compuesto de organoboro u organoborato, un compuesto iónico ionizante y similares, o una combinación de los mismos. Se describen ejemplos de dichos activadores, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nº 3,242,099; 4,794,096; 4,808,561; 5,576,259; 5,807,938; 5,919,983 y 8,114,946. En otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de aluminóxano. En otro aspecto más, el sistema catalítico puede comprender un compuesto de organoboro u organoborato. En otro aspecto más, el sistema catalítico puede comprender un compuesto iónico ionizante.

En otros aspectos, el sistema catalítico puede comprender un soporte activador, por ejemplo, un soporte activador que comprenda un óxido sólido tratado con un anión aceptor de electrones. Se describen ejemplos de dichos materiales, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nº 7,294,599 y 7,601,665.

El óxido sólido usado para producir el soporte activador puede comprender oxígeno y uno o más elementos de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la tabla periódica, o puede comprender oxígeno y uno o más elementos de los elementos lantánidos o actínidos (véase, por ejemplo, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11ª ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. y Bochmann, M., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, T, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

Según esto, ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido que pueden usarse para formar los soportes activadores pueden incluir Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO , Bi_2O_3 , CdO , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO , P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO , ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO , ZrO_2 y similares, pero sin limitarse a estos, incluyendo óxidos mixtos de los mismos y combinaciones de los mismos. Esto incluye cogeles o coprecipitados de diferentes materiales de óxidos sólidos. El óxido sólido puede abarcar materiales de óxido tales como alúmina, «óxidos mixtos» de la misma tales como sílice-alúmina y combinaciones y mezclas de los mismos. Los óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas solas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Los ejemplos de óxidos mixtos que pueden usarse para formar un soporte activador, por separado o combinados, pueden incluir sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, alúmina-titania, alúmina-circonia, cinc-aluminato, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-circonia y similares, pero sin limitarse a estos. El óxido sólido usado en la presente memoria también puede abarcar materiales de óxidos tales como alúmina recubierta con sílice, como se describe en la Patente De EE.UU. Nº 7,884,163.

Según esto, en un aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolitungstato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina recubierta de sílice, sílice-titania, sílice-circonia, alúmina-boria, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto más, el óxido sólido puede comprender sílice; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina recubierta de sílice.

La sílice-alúmina que puede usarse típicamente puede tener un contenido de alúmina de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 95 % en peso. En un aspecto, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente 50 %, o de aproximadamente un 8 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de alúmina. En otro aspecto, pueden emplearse compuestos de sílice-alúmina con alto contenido en alúmina, en los que el contenido de alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina típicamente puede variar de aproximadamente un 60 % en peso a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente un 65 % en peso a aproximadamente 80 % en peso, de alúmina. Según otro aspecto más, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice y según otro aspecto, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina. Por otra parte, como se proporcionó anteriormente, el óxido sólido puede comprender una alúmina recubierta

de sílice. El óxido sólido puede tener cualquier superficie adecuada, cualquier volumen de poro y cualquier tamaño de partícula, como reconocería un experto en la materia.

El componente aceptor de electrones usado para tratar el óxido sólido puede ser cualquier componente que incremente el carácter ácido de Lewis o de Brönsted del óxido sólido en el tratamiento (cuando se compara con el óxido sólido que no es tratado con al menos un anión aceptor de electrones). Según un aspecto, el componente aceptor de electrones puede ser un anión aceptor de electrones derivado de una sal, un ácido u otro compuesto, tal como un compuesto orgánico volátil, que sirva como fuente o como precursor de ese anión. Los ejemplos de aniones aceptores de electrones pueden incluir sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato, fosfotungstato y similares, pero sin limitarse a estos, incluyendo mezclas y combinaciones de los mismos. Además, también pueden emplearse otros compuestos iónicos o no iónicos que sirvan como fuente para estos aniones aceptores de electrones. Se contempla que el anión aceptor de electrones puede ser, o puede comprender, fluoruro, cloruro, bromuro, fosfato, triflato, bisulfato o sulfato y similares, o cualquier combinación de los mismos, en algunos aspectos proporcionados en la presente memoria. En otros aspectos, el anión aceptor de electrones puede comprender sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares, o combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el sistema catalítico puede comprender un soporte activador y el soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada, alúmina fluorada recubierta de sílice, alúmina sulfatada recubierta de sílice, alúmina fosfatada recubierta de sílice y similares, así como cualquier mezcla o combinación de las mismas. En otro aspecto, el sistema catalítico puede comprender un soporte activador y el soporte activador puede comprender alúmina fluorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, alúmina fluorada recubierta de sílice, alúmina sulfatada recubierta de sílice y similares, así como cualquier mezcla o combinación de las mismas.

Los cocatalizadores de polimerización comúnmente usados pueden incluir metal alquilo, u organometal, cocatalizadores, abarcando el metal boro, aluminio y similares, pero sin limitarse a estos. Opcionalmente, los sistemas catalíticos proporcionados en la presente memoria pueden comprender un cocatalizador o una combinación de cocatalizadores. Por ejemplo, con frecuencia pueden usarse compuestos de alquilboro y/o alquilaluminio como cocatalizadores en dichos sistemas catalíticos. Compuestos de boro representativos pueden incluir tri-n-butilborano, tripropilborano, trietilborano y similares, pero sin limitarse a estos, y esto incluye combinaciones de dos o más de estos materiales. Aunque sin limitarse a estos, los compuestos de aluminio representativos (por ejemplo, compuestos de organoaluminio) pueden incluir, trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-n-butilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares, así como cualquier combinación de los mismos.

Las resinas de base pueden producirse usando cualquier procedimiento adecuado de polimerización de olefinas usando varios tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. Como se usa en la presente memoria, «reactor de polimerización» incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (inclusive de oligomerizar) monómeros y comonómeros olefínicos (un monómero o más) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen aquellos que pueden referirse como reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de disolución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor autoclave y similares o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son conocidas para los expertos en la materia. Los reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores en suspensión pueden comprender bucles horizontales o verticales. Los reactores a alta presión pueden comprender reactores autoclaves o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos continuos o discontinuos. Los procedimientos continuos pueden usar descarga de producto intermitente o continua. Los sistemas de reactores de polimerización y los procedimientos de polimerización también pueden incluir reciclado directo parcial o completo de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado y/o diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un único reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etc.) del mismo tipo o de un tipo diferente. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de disolución, o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible la transferencia de los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones deseadas de polimerización en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactor(es). Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a subsiguientes reactores para una polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación, incluyendo múltiples reactores de bucle, reactores de fase gaseosa múltiples, una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa, reactores múltiples

de alta presión, o una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa de alta presión, pero sin limitarse a estos. Los múltiples reactores pueden operar en serie, en paralelo o ambos.

Según un aspecto, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprenda bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero pueden ser alimentados de manera continua a un reactor de bucle donde tiene lugar la polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede separarse súbitamente por evaporación para eliminar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, separación súbita por evaporación, pero si limitarse a esta, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica en ciclón o hidrociclón o separación por centrifugación.

Un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nº 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191 y 6,833,415.

Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen el monómero que se esté polimerizando y los hidrocarburos que sean líquidos en las condiciones de reacción, pero sin limitarse a estos. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano, pero sin limitarse a estos. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden tener lugar en condiciones volumétricas cuando no se use diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente De EE.UU. Nº 5,455,314.

Según otro aspecto más, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa (por ejemplo, un reactor de lecho fluidizado). Dichos sistemas de reactores pueden emplear una corriente de reciclado continua que contenga uno o más monómeros ciclados de manera continua por un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede retirarse del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo al reactor. De manera simultánea, el producto polimérico puede ser retirado del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar al monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización de olefinas en fase gaseosa multietapa, en el que las olefinas son polimerizadas en fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización de fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las Patentes de EE.UU. Nº 5,352,749; 4,588,790 y 5,436,304.

Según otro aspecto más, el sistema de reactores de polimerización puede comprender un reactor de polimerización a alta presión, por ejemplo, puede comprender un reactor tubular o un reactor autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómero fresco, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, los catalizadores y/o los componentes catalíticos pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden mezclarse por polimerización. El calor y la presión pueden emplearse de manera apropiada para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

Según otro aspecto más, el sistema de reactores de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde se ponen en contacto el monómero/comonómero con la composición catalítica por agitación adecuada o por otro medio. Puede emplearse un vehículo que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, puede ponerse en contacto el monómero/comonómero en la fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o en ausencia de material líquido. La zona de polimerización puede mantenerse a temperaturas y presiones que den como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación puede emplearse para obtener mejor control de la temperatura y para mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

El sistema de reactores de polimerización puede comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes catalíticos y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados pueden comprender además sistemas para purificación de materia prima, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del procedimiento. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero olefínico, puede añadirse hidrógeno al reactor de polimerización cuando sea necesario (por ejemplo, de manera continua, pulsado, etc.) y como se analizó anteriormente.

Las condiciones de polimerización que pueden controlarse con eficacia y para proporcionar las propiedades poliméricas deseadas pueden incluir temperatura, presión y concentraciones de varios agentes reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad de catalizador, al peso molecular del polímero y a la

distribución de peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, o de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización, en general, puede estar en un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y el tipo de polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle típicamente puede ser menor que 6895 kPa (1000 psig). La presión para polimerizaciones en fase gaseosa puede estar en el intervalo entre 1379 kPa (200 psig) y 3447 kPa (500 psig). La polimerizaciones a alta presión en reactores tubulares o de autoclave, en general, pueden conducirse a aproximadamente 137 895 kPa (20 000 psig) a 517 107 kPa (75 000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que tiene lugar a temperaturas y presiones, en general, mayores. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Ejemplos

La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ningún modo como limitaciones del alcance de esta invención. Pueden ocurrírsele otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones y equivalentes de los mismos, tras la lectura de la descripción en la presente memoria, a un experto en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos 1-9

La resina de LLDPE del ejemplo 1 fue un copolímero comercialmente disponible de etileno/1-hexeno (Chevron Phillips Chemical Company LP) producido usando un sistema catalítico a base de cromo. La resina de LLDPE del ejemplo 2 fue un copolímero comercialmente disponible de etileno/1-hexeno (Chevron Phillips Chemical Company LP) producido usando un sistema catalítico de base Ziegler. La resina de LLDPE del ejemplo 3 fue un copolímero comercialmente disponible de etileno/1-hexeno (Chevron Phillips Chemical Company LP) producido usando un sistema catalítico a base de metaloceno. La resina de LLDPE del ejemplo 5 fue un copolímero comercialmente disponible de etileno/1-hexeno (Chevron Phillips Chemical Company LP) producido usando un sistema catalítico a base de metaloceno. Las propiedades de los polímeros de los ejemplos 1-3 y 5 se enumeran en la tabla I.

La resina de LLDPE del ejemplo 4 se preparó mezclando en seco primero una resina de base (ejemplo 3) con 300 ppm en peso (ppmp) de una mezcla madre que contenía una resina de vehículo de polietileno y 45 % en peso de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano. Basándose en el porcentaje en peso de los dos grupos O-O en el compuesto y el 45 % en peso de carga en concentrado, la carga de 300 ppmp de la mezcla madre en la resina de base es igual a aproximadamente 30 ppmp de grupos peróxido, basándose en el peso de la resina de base. La mezcla de la resina de base y mezcla madre de peróxido estaba elaborada usando un sistema de extrusión de doble husillo y después se peletizó para formar el copolímero de etileno/1-hexeno del ejemplo 4. La elaboración se hizo en un extrusor de doble husillo de laboratorio ZSK-40 equipado con una bomba de fusión. El extrusor fue un superelaborador con una relación DE/DI de 1.55 y una relación L/D del husillo de 28.9. Se usó purga de nitrógeno en el puerto de alimentación del extrusor. Se usaron condiciones estándar de velocidad (65 kg/h), velocidad de husillo (24 rad/s (230 rpm)) y tamiz de filtrado de malla 20 y dio como resultado una temperatura de fusión de aproximadamente 248 °C (478 °F) y energía específica de 0.13 kW-h/kg. Se usó una placa de boquilla para hebras de 10 orificios para la peletización. Se ajustó el recuento de píldoras a 35 por gramo. La resina de LLDPE del ejemplo 6 se preparó como se describe para el ejemplo 4, excepto que la resina de base fue la del ejemplo 5 y la carga de concentrado de peróxido fue 400 ppmp (aproximadamente 40 ppmp de grupos peróxido basado en el peso de la resina de base). Las propiedades de los polímeros de los ejemplos 4 y 6 también se enumeran en la tabla I.

Como se muestra en la tabla I, los polímeros de los ejemplos 4 y 6, cuando se compara con los ejemplos 3 y 5, respectivamente, presentaron una combinación inesperada de propiedades: menor IF, menor IFAC, mayor IFAC/IF, mayor η_0 , menor parámetro CY-a y mayor contenido de RCL, mientras que la densidad, el punto de fusión máximo, la temperatura de reblandecimiento Vicat y la diferencia entre el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento (Δ) permanecieron sustancialmente invariables. El Mn, el Mp, el Mz, la Mp/Mn y la Mz/Mp de los polímeros de los ejemplos 4 y 6, cuando se comparan con los ejemplos 3 y 5, respectivamente, se incrementaron solo ligeramente, en particular cuando se compara con los cambios significativos en IF, IFAC, IFAC/IF, η_0 , parámetro CY-a y contenido en RCL. Así, la mejora en la resistencia a la fusión del polímero como se demostró, por ejemplo, por la reducción en IF e IFAC y el incremento en η_0 y el contenido en RCL, se consiguió sin cambios significativos en otras diversas propiedades poliméricas.

La tabla I también demuestra que los polímeros de los ejemplos 4 y 6, cuando se compara con los ejemplos 1-2, presentaron valores relativamente similares de η_0 , parámetro CY-a y contenido en RCL y así se esperaría tener resistencias a la fusión relativamente similares. Sin embargo, e inesperadamente, estas propiedades similares se consiguieron a pesar de relaciones mucho menores de Mp/Mn, Mz/Mp e IFAC/IF de los ejemplos 4 y 6 cuando se

compara con los ejemplos 1-2, así como el menor punto de fusión máximo y la menor diferencia entre punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento (Δ) de los ejemplos 4 y 6.

La tabla II resume ciertas propiedades de los polímeros de los ejemplos 1-9. Las resinas de LLDPE del ejemplo 7 y el ejemplo 8 se prepararon como se describe para el ejemplo 6, excepto que la carga de concentrado de peróxido fue 300 ppmp y 600 ppmp, respectivamente (aproximadamente 30 ppmp y aproximadamente 60 ppmp, respectivamente, de grupos peróxido basado en el peso de la resina de base). La resina de LLDPE del ejemplo 9 fue un copolímero comercialmente disponible de etileno/1-octeno (Dow Chemical Company) producido usando un sistema catalítico de base Ziegler y con una densidad nominal de 0.905. La única combinación de propiedades reológicas y térmicas de los polímeros de los ejemplos 4 y 6 se demuestran en la tabla II. La figura 1 ilustra las propiedades reológicas dinámicas (viscosidad frente a velocidad de cizallamiento) para los polímeros de los ejemplos 1-8 a 190 °C.

Se produjeron muestras de películas sopladas a partir de los polímeros de los ejemplos 1-4 a un grosor de 0.0254 mm (1 milipulgada) y un grosor de 0.254 mm (10 milipulgadas), diseñada la última para simular la realización de películas de calibre grueso hasta un grosor de película de 2.54 mm (100 milipulgadas) y mayor. La figura 2 es una representación gráfica de la tracción (tensión frente a deformación) para las películas sopladas de 0.254 mm (10 milipulgadas) de los ejemplos 1-4 en la dirección transversal (DT), mientras que la figura 3 es una representación gráfica de la tracción (tensión frente a deformación) para las películas sopladas de 0.254 mm (10 milipulgadas) de los ejemplos 1-4 en la dirección de la máquina (DM). La figura 4 es una representación gráfica de la tracción (tensión frente a deformación) para las películas sopladas de 0.0254 mm (1 milipulgada) de los ejemplos 1-4 en la dirección transversal (DT). La tabla III resume ciertas propiedades de las películas de los ejemplos 1-4.

La figura 2 en la DT, a diferencia de la figura 3 en la DM, ilustra una sorprendente diferencia en las curvas de tracción de los ejemplos 3-4 cuando se compara con los ejemplos 1-2: los ejemplos 3-4 muestran un límite de elasticidad no diferenciado en la DT, mientras que los ejemplos 1-2 muestran un límite de elasticidad diferenciado en la DT seguido por una brusca disminución en la tensión hasta una elongación de más de un 50 %. La figura 4 ilustra la misma diferencia en las curvas de tracción en la DT para películas de 25,4 micrómetros (1 milipulgada). El límite de elasticidad no diferenciado de las películas de los ejemplos 3-4 puede ser importante para la idoneidad de películas gruesas que se plieguen o se doblen, ya que las películas con el atributo del límite de elasticidad no diferenciado generalmente no presentan los fallos en las áreas plegadas/dobladas cuando se compara con las películas de los ejemplos 1-2. Varias mediciones de las curvas de tracción que demuestran numéricamente las diferencias entre las propiedades de las películas (tensión-deformación) de los ejemplos 3-4, cuando se compara con los ejemplos 1-2, se resumen en la tabla III.

La Tabla IV proporciona una comparación de la cantidad de geles en muestras de películas producidas a partir de los polímeros de los ejemplos 2 y 5-7. Los geles se midieron en películas de 25 micrómetros (1 milipulgada) de grosor usando una máquina de recuento de geles basada en una cámara automática fabricada por Optical Control System (OCS), modelo FS-5. El sistema consistía en una fuente de luz y un detector. Se hizo pasar la película por el sistema, entre la fuente de luz y el detector con un ancho de inspección de 150 mm (6 pulgadas). Se inspeccionó un total de 10 metros cuadrados de área de película y se analizaron los geles con tamaño mayor que 200 micrómetros. Los recuentos representan los geles totales sobre una base de número de geles/pie cuadrado, con un tamaño > 200 micrómetros cuando se detectó mediante el sistema OCS. Sorprendentemente, los dos ejemplos 6-7 (producidos usando tratamiento con peróxido) presentaron menos geles que el copolímero de etileno comercial del ejemplo 2.

Tabla I. Sumario de propiedades para los polímeros de los ejemplos 1-6

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Densidad (g/cm ³)	0.922	0.918	0.916	0.916	0.914	0.914
IF (g/10 mm)	0.15	0.32	1.45	0.51	0.93	0.33
IFAC (g/10 min)	14.5	14.1	24.4	15.7	16.1	10.5
IFAC/IF	97	44	17	31	17	32
Punto de fusión máximo (°C)	123	126	116	115	115	113
Temperatura de reblandecimiento Vicat (°C)	108	102	103	103	103	102
Δ Fusión - Reblandecimiento (°C)	15	24	13	12	12	11

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Mn (g/mol)	10 800	21 100	43 700	46 200	58 700	59 500
Mp (g/mol)	166 000	145 000	108 000	119 000	132 000	142 000
Mz (g/mol)	785 000	404 000	191 000	231 000	229 000	255 000
Mp/Mn	15.3	6.9	2.5	2.6	2.2	2.4
Mz/Mp	4.7	2.8	1.8	1.9	1.7	1.8
η_o (Pa-s)	985 000	155 000	4 600	146 000	7 500	125 000
Parámetro CY-a	0.167	0.174	0.648	0.131	0.605	0.168
RCL (por 1000 átomos de carbono totales)	0.016	0.012	0.002	0.021	0.001	0.012

Tabla II. Propiedades de los ejemplos 1-9.

Ejemplo	η_o (Pa-s)	CY-a	Punto de fusión máximo (°C)	Temperatura de reblandecimiento Vicat (°C)	Δ Fusión - Reblandecimiento (°C)	Densidad (g/cm ³)
1	985 000	0.167	123	108	15	0.922
2	155 000	0.174	126	102	24	0.918
3	4 600	0.648	116	103	13	0.916
4	146 000	0.131	115	103	12	0.916
5	7 500	0.605	115	103	12	0.914
6	125 000	0.168	113	102	11	0.914
7	41 200	0.230	--	--	--	--
8	5 660 000	0.093	--	--	--	--
9	--	--	122	84	38	0.905

Tabla III. Sumario de propiedades de las películas para los ejemplos 1-4

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Relación de tensión máxima @ < 40 % de deformación	1.14	1.06	0.980	0.973
Tensión máxima @ 40 % - 60 % de deformación (película de 0.254 mm (10 milipulgadas), DT)				

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Relación de tensión máxima @ < 40 % de deformación	1.60	1.24	0.982	0.997
Tensión máxima @ 40 % - 60 % de deformación (película de 0.254 mm (1 milipulgadas), DT)				
La pendiente es negativa en el intervalo de deformación de 25 % a 50 % (película de 0.254 mm (10 milipulgadas), DT)	Sí	Sí	No	No
La pendiente es negativa en el intervalo de deformación de 25 % a 30 % (película de 0.0254 mm (1 milipulgada), DT)	Sí	Sí	No	No
Relación de tensión @ 50 % de deformación	0.85	0.93	1.06	1.10
Tensión @ esfuerzo de tracción (película de 0.254 mm (10 milipulgadas), DT)				
Relación de tensión @ 30 % de deformación	0.61	0.84	1.06	0.97
Tensión @ esfuerzo de tracción (película de 0.0254 mm (1 milipulgada), DT)				

Tabla IV. Comparación de recuento de gel para los ejemplos 2 y 5-7

	Ejemplo 2	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Número de geles > 200 μm por pie^2 número por m^2 (número por pie^2)	44 (474)	1.5 (16)	7.2(78)	4.1 (44)

- 5 La invención se describió anteriormente con referencia a numerosos aspectos y realizaciones y ejemplos específicos. Muchas variaciones pueden ocurrírsele a los expertos en la materia a la luz de la descripción detallada. Todas esas variaciones obvias están dentro del alcance completo pretendido de las reivindicaciones juntas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno/ α -olefina que tiene una relación de M_p/M_n menor que, o igual a 5, una relación de M_z/M_p menor que, o igual a 2.3 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa·s y en donde el copolímero tiene de 0.008 a 0.04 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales.
- 5 2. El copolímero de la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene
 - un índice de fusión, cuando se determina según ASTM D1238 condición F a 190 °C con un peso de 2.16 kg, en un intervalo de 0 a 2;
 - una relación de IFAC/IF en un intervalo de 15 a 50, en donde el IFAC se determina según ASTM D1238 condición E a 190 °C con un peso de 21.6 kg y
 - 10 una densidad en un intervalo de 0.895 a 0.928 g/cm³, o
 - en donde el copolímero tiene
 - una relación de M_p/M_n en un intervalo de 2 a 5;
 - una relación de M_z/M_p en un intervalo de 1.5 a 2.3;
 - un M_p en un intervalo de aproximadamente 75 000 a aproximadamente 250 000 g/mol;
 - 15 un M_n en un intervalo de 10 000 a 70 000 g/mol; o
 - un M_z en un intervalo de 175 000 a 300 000 g/mol; o
 - cualquier combinación de los mismos.
3. El copolímero de la reivindicación 1, en donde el copolímero es un copolímero de etileno/1-hexeno y el copolímero tiene:
 - 20 una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^6 Pa·s;
 - un parámetro CY-a (anchura Carreau-Yasuda) a 190 °C en un intervalo de 0.08 a 0.28;
 - una densidad en un intervalo de 0.905 a 0.925 g/cm³; o
 - en donde el polímero tiene
 - un punto de fusión máximo en un intervalo de 100 °C a 120 °C;
 - 25 una temperatura de reblandecimiento Vicat en un intervalo de 95 °C a 110 °C; y
 - una diferencia entre el punto de fusión máximo y la temperatura de reblandecimiento Vicat menor que, o igual a 16 °C.
4. El copolímero de la reivindicación 1,
 - en donde el copolímero tiene:
 - 30 una relación de M_p/M_n en un intervalo de 2 a 5;
 - una relación de M_z/M_p en un intervalo de 1.5 a 2.3 y
 - una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 8×10^4 a 2×10^6 Pa·s, o
 - en donde el copolímero tiene:
 - una relación de M_p/M_n en un intervalo de 2.1 a 3.5;
 - 35 una relación de M_z/M_p en un intervalo de 1.5 a 2.2;
 - un índice de fusión, cuando se determina según ASTM D1238 condición F a 190 °C con un peso de 2.16 kg, en un intervalo de 0 a 1;
 - una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C en un intervalo de 1×10^5 a 1×10^6 Pa·s;
 - un parámetro CY-a a 190 °C en un intervalo de 0.1 a 0.2;
 - 40 una densidad en un intervalo de 0.91 a 0.92 g/cm³ y

de 0.01 a 0.03 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales.

5. Un artículo manufacturado que comprende el polímero de etileno/ α -olefina de la reivindicación 1.

6. Una película soplada o fundida que comprende el copolímero de etileno/ α -olefina de la reivindicación 1, en donde la película tiene un espesor en un intervalo de 0.0254 a 5.08 mm (1 milipulgada a 200 milipulgadas).

7. La película de la reivindicación 6, en donde, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.254 mm (10 milipulgadas), una relación de la tensión máxima a una deformación menor que un 40 % a la tensión máxima a una deformación en el intervalo de un 40 % a 60 % está en un intervalo de 0.85 a 1, o en donde, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.0254 mm (1 milipulgada), una relación de la tensión máxima a una deformación menor que un 40 % a la tensión máxima a una deformación en el intervalo de un 40 % a 60 % está en un intervalo de aproximadamente 0.85 a 1.1.

8. La película de la reivindicación 6, en donde, en una curva de tensión frente a deformación en la dirección transversal (DT) para una película de 0.254 mm (10 milipulgadas),

la pendiente no es negativa en el intervalo de deformación del 25 % a 50 %; o

la tensión a una deformación de un 50 % es mayor que la tensión en el límite de elasticidad; o

ambas.

9. Un método para fabricar una película que comprende un copolímero de etileno/ α -olefina, comprendiendo el método:

(i) proporcionar un copolímero de etileno/ α -olefina que tenga una relación de Mp/Mn menor que, o igual a 5, una relación de Mz/Mp menor que, o igual a 2.3 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa-s y en donde el polímero tiene de 0.008 a 0.04 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales y

(ii) tratamiento de fusión del polímero de etileno por una boquilla de película para conformar la película.

10. El método de la reivindicación 9, en donde:

el método comprende tratamiento de fusión del copolímero de etileno/ α -olefina y al menos un aditivo por la boquilla.

11. El método de la reivindicación 10, en donde la película es una película soplada.

12. El método de la reivindicación 11, en donde el copolímero de etileno/ α -olefina se produce por un procedimiento que comprende tratamiento de fusión de una mezcla de una resina de base y un compuesto de peróxido en un sistema de extrusión de doble husillo a una temperatura en un intervalo de 120 °C a 300 °C para generar grupos peróxido en una cantidad entre 10 y 50 ppm de grupos peróxido, basado en el peso de la resina de base.

13. Un procedimiento para preparar un copolímero de etileno / α -olefina que tenga una relación de Mp/Mn menor que, o igual a 5, una relación de Mz/Mp menor que, o igual a 2.3 y una viscosidad a cizallamiento cero a 190 °C mayor que, o igual a 8×10^4 Pa-s y en donde el polímero tiene de 0.008 a 0.04 ramificaciones de cadena larga (RCL) por 1000 átomos de carbono totales, comprendiendo el procedimiento:

poner en contacto una resina de base con un compuesto de peróxido a una temperatura en un intervalo de 120 °C a 300 °C para generar grupos peróxido en una cantidad entre 10 y 50 ppm de grupos peróxido, basado en el peso de la resina de base.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en donde la etapa de poner en contacto la resina de base con el compuesto de peróxido comprende tratamiento de fusión de una mezcla de la resina de base y el compuesto de peróxido en un sistema de extrusión de doble husillo.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde la resina de base se produce usando un sistema catalítico a base de metaloceno.

FIG. 1

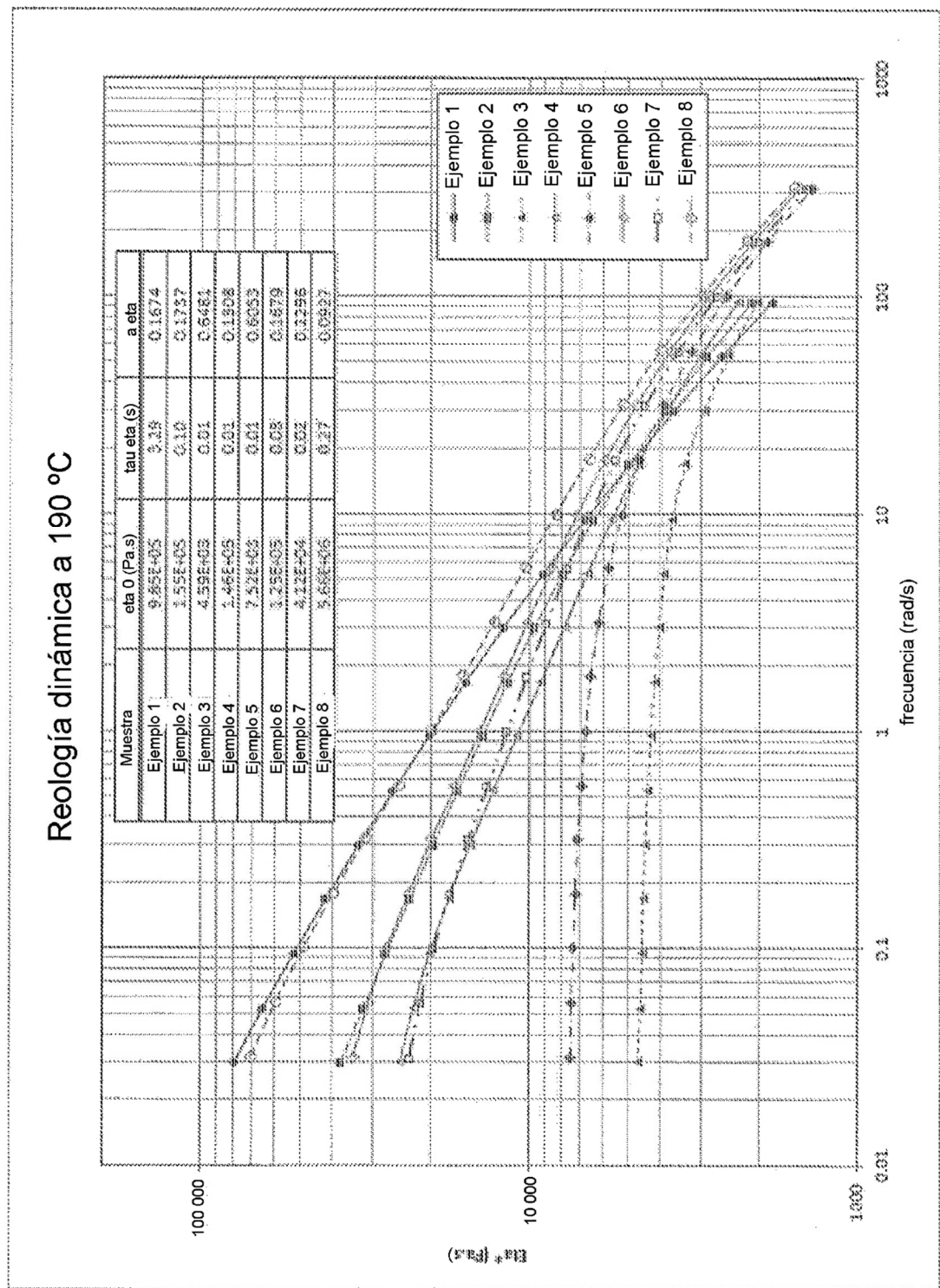


FIG. 2

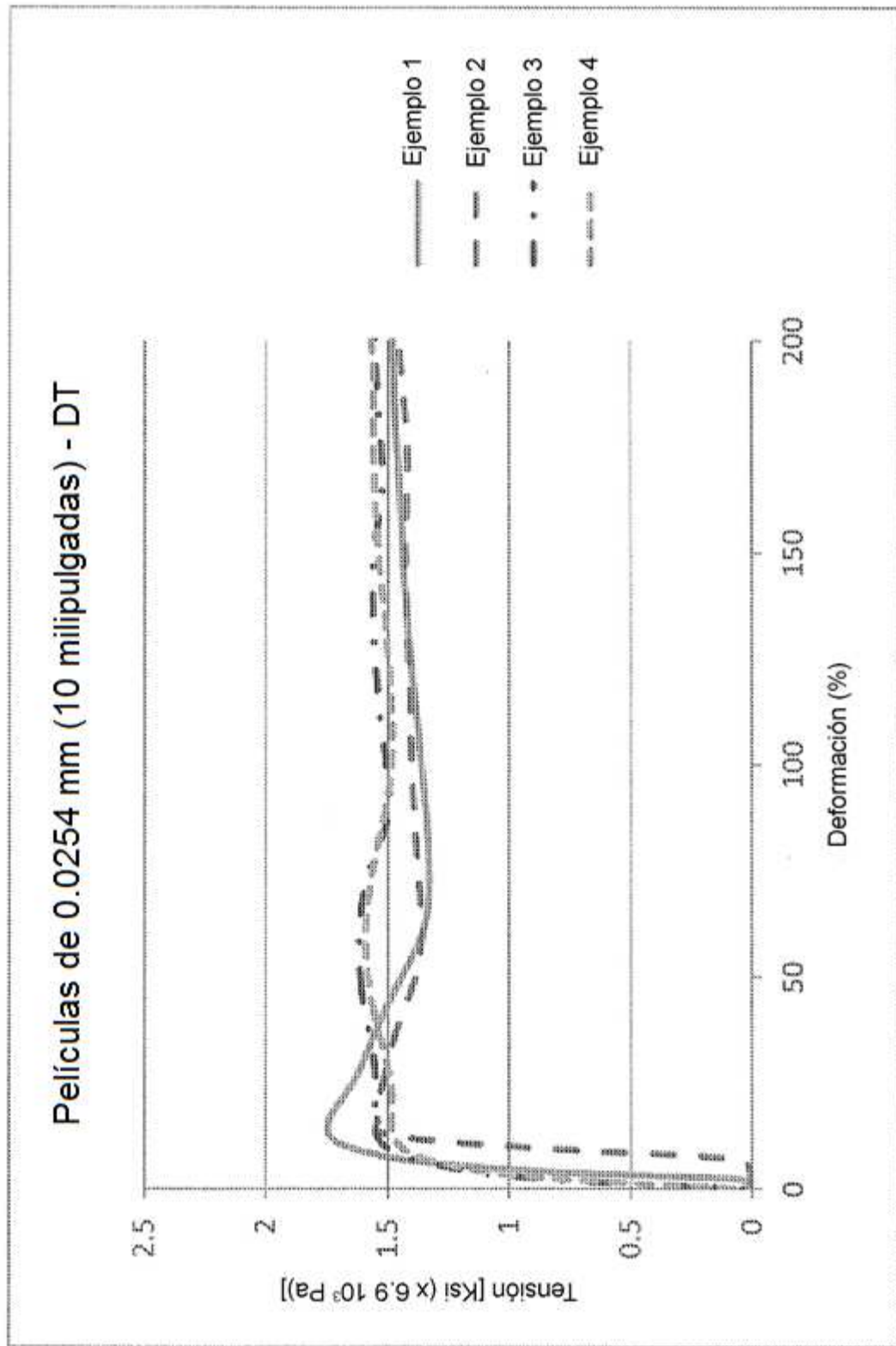


FIG. 3

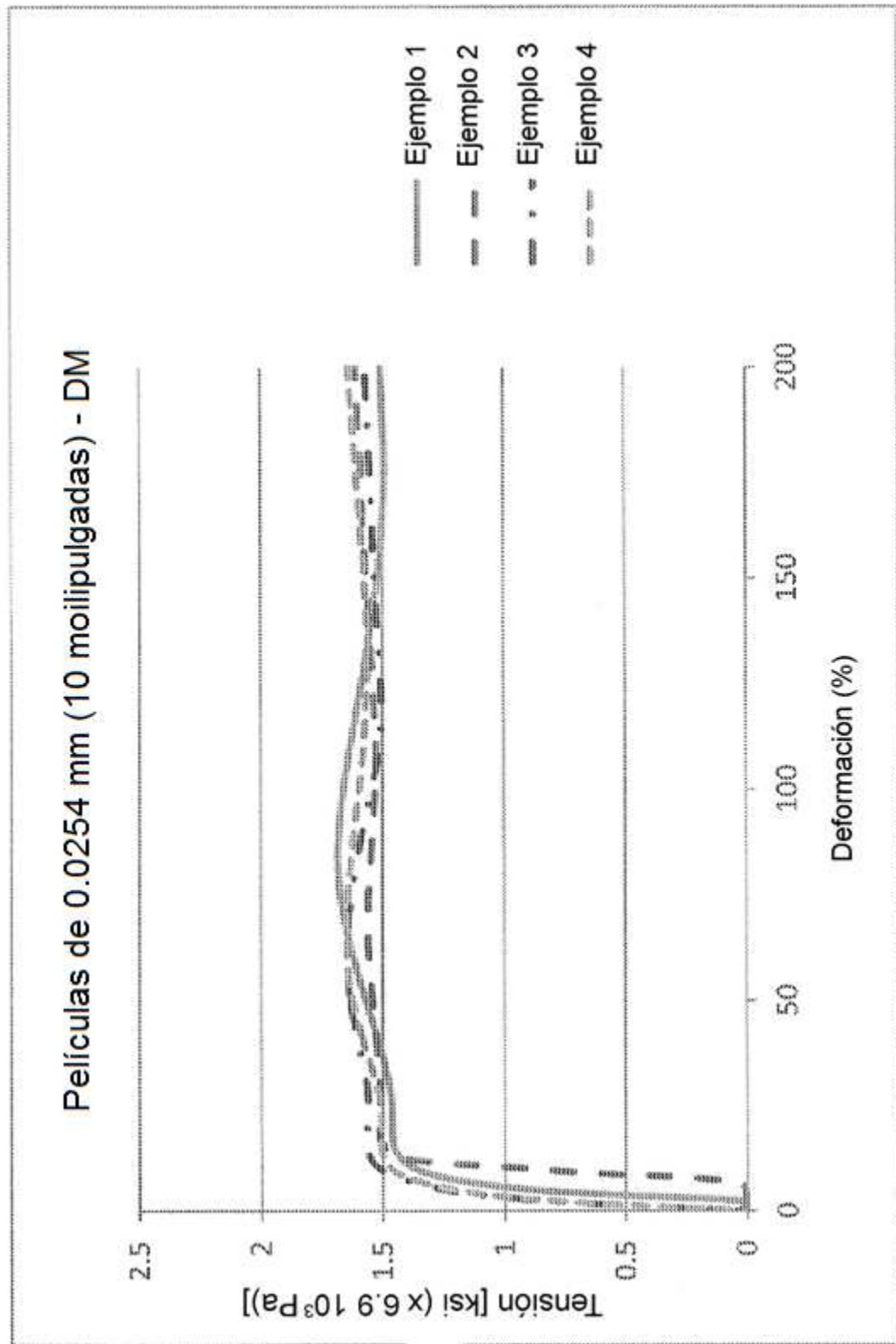


FIG. 4

