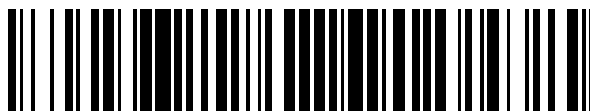


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 481**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2016 PCT/EP2016/062128**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198273**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2016 E 16727408 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3307814**

54 Título: **Copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina y artículos finales hechos del mismo**

30 Prioridad:

10.06.2015 EP 15171420

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

19.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TUPE, RAVINDRA;
JAMIESON, JOHN;
KELA, JARMO;
ALBUNIA, ALEXANDRA ROMINA;
GODOY-LOPEZ, RICARDO y
VAHTERI, MARKKU**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 743 481 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

Copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina y artículos finales hechos del mismo

5 Campo de la invención

La presente invención se dirige a un copolímero de polietileno multimodal que comprende un primer y un segundo copolímero de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina, altamente adecuados para procesos de conversión, que requieren una alta Relación de Reducción, tal como la producción de películas delgadas que proporcionan una alta resistencia al impacto en el sentido de una alta resistencia al impacto de caída de dardo (DDI)

La invención presenta además artículos finales tales como películas hechas a partir de los mismos.

15 Información de antecedentes

La producción de copolímeros multimodales de polietileno y películas de los mismos es bien conocida en la técnica. Hay varios ajustes diferentes para producir grados de polietileno que tienen intervalos de densidad, viscosidades específicas o composiciones de comonómeros. Lo mismo se aplica para producir películas que comprenden copolímeros de polietileno multimodales. Dichas películas se producen ampliamente con base en LLDPE muy diferentes y se usan en diversas aplicaciones.

20 Descripción de la técnica anterior:

Se sabe cómo producir copolímeros de etileno adecuados para producir películas mediante la copolimerización de etileno en dos etapas de polimerización, por ejemplo a partir del documento EP-A-691367 que divulga copolímeros de etileno bimodales producidos en dos reactores de lecho fluidizado. El documento no divulga una tercera etapa de polimerización.

También el documento EP-A-773258 divulga mezclas de resinas de LLDPE bimodales con LLDPE unimodal. El LLDPE bimodal tiene preferiblemente una densidad de 0.91 a 0.930 g/cm³, un HLMI de 45 a 145 g/10 min y una relación de flujo de masa fundida HLMI/MI de 50 a 150 (pág. 5, líneas 38-42). El ejemplo divulga una densidad de 0.921 g/cm³, HLMI de 122 g/10 min y HLMI/MI de 99.

El documento WO-A-97/50093 divulga resinas de LLDPE bimodales adecuadas para aislamiento de cables. En los ejemplos, se divulga un Copolímero E que se informó que era un LLDPE bimodal que tenía una densidad de 0.913 g/cm³, un MI de 0.6 g/10 min y un HLMI de 50 g/10 min. El documento no dice nada sobre el método de fabricación.

El documento EP-A-2067799 divulga resinas de LLDPE multimodales que se han producido en dos etapas de polimerización en un ciclo y un reactor de fase gaseosa en la presencia de un catalizador modificado con ligando.

El documento EP-A-2186833 divulga una polimerización en tres etapas en una secuencia de reactor en cascada de dos reactores de ciclo seguidos por un reactor de fase gaseosa. En la primera etapa, se produjo un polímero que tiene un MFR₂ de preferiblemente 200 a 1000 g/10 min y una densidad de preferiblemente 945 a 978 kg/m³.

El polímero producido en la segunda etapa tenía un MFR₂ de preferiblemente 200 a 1000 g/10 min y una densidad de preferiblemente 945 a 978 kg/m³. El polímero final tenía un MFR₂₁ de preferiblemente 5 a 30 g/10 min y una densidad de preferiblemente 940 a 970 kg/m³. Los polímeros producidos en la primera y segunda etapa tenían el mismo MFR₂. En el proceso ejemplificado, los polímeros producidos en las primeras dos etapas fueron homopolímeros y las resinas finales tuvieron un MFR₅ de 0.2 a 0.4 g/10 min y una densidad de aproximadamente 955 kg/m³. El polímero final comprendía solo un comonómero de alfa-olefina.

El documento WO2009/071323 describe un polímero de polietileno lineal de baja densidad multimodal que tiene una densidad final de 900 a 940 kg/m³, y que contiene al menos un comonómero de a-olefina además del etileno, que comprende: (A) menos del 41% en peso de un componente de peso molecular más bajo siendo un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y al menos una a-olefina; y (B) más del 59% en peso de un componente de mayor peso molecular siendo un copolímero de etileno y al menos una a-olefina que tiene una densidad en el intervalo de 902 a 912 kg/m³; y en el que los componentes (A) y (B) se pueden obtener usando un catalizador Ziegler-Natta.

Sin embargo, las densidades del componente de mayor peso molecular son demasiado altas para alcanzar valores de impacto exigentes.

El documento WO2006037602A1 divulga películas multicapa que incluyen una capa multimodal de núcleo preparada con el proceso Borstar y que tiene una fracción de homopolímero de bajo peso molecular y una fracción de copolímero de 1-hexeno de alto peso molecular. La fracción de copolímero HMW tiene una densidad inferior a 915 kg/m³ y MFR₂ inferior a 1 g/10 min.

El documento WO2006/066952 describe un copolímero multimodal de etileno que comprende al menos (i) una fracción de menor peso molecular de un copolímero de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina y (ii) una fracción de mayor peso molecular de un copolímero de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina, en el que dicho copolímero tiene una densidad inferior a 920 kg/m³.

5 El material tiene una distribución de peso molecular estrecha y, por lo tanto, una FRR 21/2 más baja, lo que puede dar lugar a dificultades en el proceso de extrusión, lo que lleva a, por ejemplo gran cantidad de geles y por lo tanto mala apariencia óptica de las películas.

10 Los documentos EP 2883885 A y EP 2883887 A divulgan un método para fabricar polímeros de etileno multimodales donde el método comprende polimerizar etileno en tres etapas de polimerización. En ambos casos, las propiedades de impacto de las películas producidas, es decir, DDI se informa que son <400 g cuando se prueban en películas de 40 µm.

15 Todavía existe la necesidad constante de mejorar aún más las propiedades mecánicas de los polímeros y películas producidas a partir de los mismos, y de proporcionar polímeros que puedan usarse para fabricar películas delgadas o más delgadas, que todavía tengan las mismas propiedades mecánicas que las películas gruesas o más gruesas.

20 Por lo tanto, es necesario encontrar productos que puedan convertirse de forma confiable en películas delgadas, por ejemplo películas de 20 µm, y aún proporcionan buenas propiedades mecánicas, especialmente una alta resistencia al impacto, como es el caso de alta DDI₂₀, buen comportamiento isotrópico en la dirección transversal y de la máquina y buena capacidad de procesamiento.

25 Además, es un deseo constante de los convertidores de película tener materiales a la mano que puedan convertirse dentro de amplias ventanas de procesamiento, por ejemplo en una amplia gama de diversas Proporciones de Estiramiento.

30 Es bien sabido que la producción de películas delgadas plantea más desafíos tanto para el polímero como para los métodos de procesamiento, ya que puede requerir más estiramiento para estirar suficientemente la masa fundida hasta el espesor requerido (más bajo).

35 Además, es bien conocido en la técnica que las propiedades mecánicas, especialmente el comportamiento al impacto de las películas de polietileno, dependen en gran medida de las condiciones de extrusión y la intensidad del estiramiento aplicado sobre la película después de haber dejado el cabezal del molde.

La intensidad del estiramiento se puede definir a través de la Relación de Estiramiento Descendente (DDR) o a través de la Relación de Recuperación (TUR).

40 La Relación de Estiramiento Descendente (DDR) se puede definir de la siguiente manera en la Ecuación 1:

Ecuación 1: Relación de Estiramiento Descendente (DDR)

$$DDR = \frac{\text{Brecha de molde}}{\text{Espesor de película} \cdot BUR}$$

45 En la Ecuación 1, el espesor de la película se relaciona con el espesor final de la película.

BUR significa Relación de Soplado y se define como la relación entre el Diámetro de la burbuja y el Diámetro del Molde.

50 Se entiende comúnmente que la BUR define la orientación transversal de la película final.

La Relación de Recuperación (TUR) se puede definir de la siguiente manera en la Ecuación 2:

Ecuación 2: Relación de Recuperación (TUR)

55

$$TUR = \frac{V_f}{V_0}$$

En la

Ecuación 2, los términos deben entenderse como sigue:

5 V_f = Velocidad de la masa fundida en el molde y

V_o = Velocidad de Recuperación de la película final en los rodillos prensadores.

Se entiende comúnmente que la TUR define la orientación en la dirección de la máquina de la película final.

10

Es bien sabido en la técnica que las propiedades de impacto disminuyen con el nivel de estiramiento.

Además, se sabe que un alto nivel de estiramiento conduce a películas anisotrópicas y, por lo tanto, a un comportamiento de desgarro desequilibrado, que se puede expresar mediante una isotropía relativa baja.

15

La Isotropía Relativa expresa las propiedades de resistencia al rasgado equilibradas en la dirección de la máquina y transversal.

La isotropía relativa [%] se calcula mediante

20

$$100 * (\text{desgarro MD} / \text{desgarro TD})$$

Por lo tanto, se desea tener materiales a la mano, que se puedan convertir en películas con una relación de estiramiento descendente (DDR) más alta y aún así proporcionar buenas propiedades mecánicas, especialmente en el sentido de impacto y comportamiento isotrópico (relativo).

25

Alternativamente, se requiere proporcionar polímeros que puedan convertirse en películas que tengan mejores propiedades mecánicas cuando se producen en una relación de estiramiento descendente (DDR) (alta) dada y aún proporcionan un comportamiento de alto impacto y alta isotropía relativa.

30

Alternativamente, se requiere proporcionar polímeros que muestren una buena capacidad de estirado, tal como una buena capacidad de procesamiento a altas relaciones de estiramiento descendente (DDR) durante los procesos de formación de película.

35

Además, es bien conocido en la técnica que las propiedades mecánicas, especialmente el comportamiento al impacto de las películas de polietileno, también son altamente dependientes de la estructura polimérica del material, especialmente la MWD (distribución de pesos moleculares).

40

Los polímeros que tienen una MWD amplia o una cantidad distinta de fracción de alto peso molecular tienen una clara ventaja para la producción de películas y sus propiedades finales, ya que la MWD amplia o la cantidad distinta de fracción de alto peso molecular contribuyen positivamente a un mejor comportamiento de impacto y mejor capacidad de procesamiento.

45

Aún así, la presencia de una fracción tan pronunciada de alto peso molecular aumenta la sensibilidad de las películas en vista de la anisotropía. Por lo tanto, es sabido dentro de la industria de procesamiento, que los productos con una fracción de peso molecular alto pronunciado deben procesarse con una relación de estiramiento descendente (DDR) más baja para proporcionar propiedades mecánicas similares a las películas sin dicha fracción de peso molecular alto.

50

De nuevo, se requiere proporcionar polímeros que tengan una buena capacidad de estiramiento y, por lo tanto, se puedan convertir en películas que tengan mejores propiedades mecánicas cuando se producen en una relación de estiramiento descendente dada (alta o más alta) y aún proporcionan un comportamiento de alto impacto y alta isotropía relativa.

55

Sorprendentemente, los presentes inventores han identificado ahora un copolímero de polietileno multimodal, que proporciona una amplia MWD y se puede convertir en películas delgadas, que muestran una capacidad de procesamiento mucho mejor y mejores propiedades mecánicas en el sentido de DDI, resistencia al desgarro e isotropía.

60

Objeto de la invención

Así, los presentes inventores han buscado soluciones, de cómo proporcionar copolímeros multimodales de polietileno, que puedan procesarse fácilmente a un alto rendimiento y convertirse en películas delgadas que tengan buenas propiedades mecánicas, especialmente buenas propiedades de impacto, expresadas por un DDI_{20} de 400 g o más cuando se mide en una película de 20 μm .

65

Los presentes inventores también han buscado soluciones sobre cómo proporcionar copolímeros multimodales de polietileno, que puedan procesarse fácilmente con un alto rendimiento y convertirse en películas delgadas que tengan buenas propiedades mecánicas, especialmente buen comportamiento al desgarro y propiedades de desgarro equilibradas (es decir, isotrópicas) en dirección de la máquina y transversal.

5 El principal requisito de los polímeros utilizados para producir películas delgadas es un buen comportamiento de medición descendente. Las películas de medición descendente para espesores bajos (por ejemplo, de 35 μm o menos) requieren que el polímero muestre un comportamiento de cristalización, que minimice la orientación durante el procesamiento posterior. Esto va de la mano con una fracción de baja densidad comprendida por la composición de polietileno multi- o bimodal.

Por lo tanto, es deseable proporcionar composiciones de polietileno multi- o bimodales que comprendan una fracción de alto peso molecular que tenga baja densidad.

15 Por copolímero de etileno multimodal o bimodal se entiende un copolímero que contiene componentes distintos que tienen diferentes pesos moleculares promedio, diferentes contenidos de comonomero o ambos.

El copolímero multimodal de la presente invención se produce copolimerizando etileno y al menos dos comonomeros en dos o más etapas de polimerización en las que las condiciones de polimerización son suficientemente diferentes para permitir la producción de diferentes polímeros en diferentes etapas.

Además, el experto en la técnica sabe que la densidad de la fracción de alto peso molecular de una composición de polietileno multi- o bimodal está dirigida por la cantidad de comonomero dosificado. Así que mayores cantidades de comonomero conducen a densidades más bajas.

25 Con los ajustes de polimerización conocidos, es bien posible lograr bajas densidades de GPR en el intervalo de 900 kg/m^3 o menos mediante la ejecución de las condiciones de polimerización con altas cantidades de comonomero como 1-hexeno y cantidades bajas o incluso cero de hidrógeno.

30 Sin embargo, tales ajustes de polimerización hasta ahora conducían a un aumento incontrolado del MFR del polímero en el GPR y, por lo tanto, no eran satisfactorios en vista del comportamiento de impacto del polímero final.

Sorprendentemente, los presentes inventores han identificado ahora un copolímero de etileno multimodal caracterizado por comprender una fracción de alto peso molecular que tiene una densidad inferior a 900 kg/m^3 que proporciona un DDI_{20} de 400 g o más cuando se convierte en películas.

Así, en la primera realización, la presente invención abarca un copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonomeros de alfa-olefina caracterizados por tener

40 a) una densidad de 906 a 925 kg/m^3 determinada de acuerdo con la norma ISO 1183,

b) un MFR_{21} de 10-200 g/10 min determinado de acuerdo con la norma ISO1133,

en la que el copolímero multimodal de etileno comprende

45 c) un primer copolímero de etileno.

i) que comprende un primer comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y

50 ii) se caracteriza porque comprende al menos una primera y una segunda fracción del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina y

d) un segundo copolímero de etileno.

55 i) que comprende un segundo comonomero de alfa-olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y

ii) que tiene una densidad inferior a 900 kg/m^3 cuando se calcula de acuerdo con la Ecuación 5, con base en los valores determinados de acuerdo con la norma ISO 1183.

60 En otra realización especial, la invención describe artículos tales como películas, que comprenden el copolímero multimodal de etileno y al menos dos monómeros de alfa-olefina.

En una realización especial adicional, la invención describe el uso del copolímero multimodal de etileno y al menos dos monómeros de alfa-olefina en películas o aplicaciones de empaquetado.

65 Descripción detallada:

La presente invención se describirá ahora con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación:

Se introducen a continuación las siguientes definiciones:

Se define "primer copolímero" como el polímero producido en el primer paso de polimerización (preferiblemente el reactor de ciclo). Este primer copolímero puede comprender dos o más fracciones del primer copolímero. En el sentido de la patente, se entiende que cada fracción del primer copolímero se produce en un conjunto de condiciones de reacción en una etapa de reacción o en un reactor de polimerización. Las fracciones se denominan además como "primera fracción del primer copolímero", "segunda fracción del primer copolímero", etc.

Una "primera mezcla de copolímeros" se define como la suma de todas las fracciones de polímeros producidas hasta e incluyendo el polímero producido en el primer paso de polimerización, es decir, polimerización previa, cualquier primera o segunda fracción del primer copolímero.

De manera similar, un "segundo copolímero" se define como el polímero producido en el segundo paso de polimerización, que difiere del primer paso de polimerización, preferiblemente realizado en el reactor de fase gaseosa. Similarmente, una "segunda mezcla de copolímeros" se define como la suma de todas las fracciones de polímeros producidas hasta e incluyendo el polímero producido en el segundo paso de polimerización, es decir, polimerización previa, cualquier primera o segunda fracción del primer copolímero y el segundo copolímero.

El copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina, por lo que el copolímero de etileno multimodal comprende un primer copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y un segundo copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, el copolímero de etileno multimodal es un copolímero de etileno y al menos dos comonómeros seleccionados de 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno.

Además, se prefiere que el copolímero de etileno multimodal sea un copolímero de etileno y exactamente dos comonómeros seleccionados de 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Es especialmente preferido un copolímero de etileno multimodal que comprende

- un primer copolímero de etileno que comprende etileno y 1-buteno, y
- un segundo copolímero que comprende etileno y 1-hexeno.

Incluso más preferido es un copolímero de etileno multimodal que comprende

- un primer copolímero que consiste en etileno y 1-buteno y
- un segundo copolímero de etileno que consiste en etileno y 1-hexeno.

El copolímero de etileno multimodal tiene una densidad final ρ de 906 a 925 kg/m³, preferiblemente de 910 a 925 kg/m³ y más preferiblemente de 913 a 923 kg/m³. Las resinas que tienen densidades inferiores a 906 kg/m³ tienden a ser tan pegajosas que su producción se vuelve problemática en un proceso de formación de partículas. Por otro lado, las resinas que tienen una densidad final de más de 925 kg/m³ no tienen el equilibrio requerido de las propiedades requeridas en las aplicaciones de uso final para el copolímero de etileno multimodal, ya que no son lo suficientemente blandas y pueden tener una fuerza de caída de dardo demasiado baja y resistencia al desgarramiento.

El copolímero de etileno multimodal tiene una tasa de flujo de masa fundida MFR₂₁ de 10 a 200 g/10 min, preferiblemente de 20-150 g/10 min, como 25-100 g/min, como 28-80 g/10 min. Las resinas que tienen una MFR₂₁ de menos de 10 g/10 min tienden a tener una viscosidad de masa fundida demasiado alta, de modo que el rendimiento en un proceso de conversión puede restringirse.

Por otro lado, las resinas que tienen MFR₂₁ de más de 200 g/10 min tienen una resistencia de masa fundida demasiado baja para las aplicaciones de uso final. Además, la combinación de un alto índice de masa fundida con una baja densidad de la resina a menudo hace que las partículas de resina sean pegajosas y esto causa problemas en un proceso de conformación de partículas, como el taponamiento y el ensuciamiento del equipo del proceso.

Además, el copolímero de etileno multimodal puede tener una relación de tasa de flujo FRR_{21/5} de al menos 15 o más, tal como 20 o 23 o más.

Además, puede tener una relación de tasa de flujo FRR_{21/5} en el intervalo de 15 a 40, preferiblemente en el intervalo de 20-35.

El copolímero de la presente invención es un copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4-10 átomos de carbono.

Por copolímero de etileno multimodal se indica un copolímero que contiene componentes distintos que tienen diferentes pesos moleculares promedio, diferentes contenidos de comonomero o ambos.

5 El copolímero multimodal de la presente invención se produce copolimerizando etileno y al menos dos comonomeros en dos o más etapas de polimerización en las que las condiciones de polimerización son suficientemente diferentes para permitir la producción de diferentes polímeros en diferentes etapas. Alternativamente, el copolímero multimodal se puede producir en una sola etapa de polimerización usando dos o más catalizadores diferentes o usando un catalizador de múltiples componentes que comprende compuestos de al menos dos metales de transición diferentes.

Primer copolímero

15 El primer copolímero de etileno comprende etileno y un primer comonomero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, más preferiblemente 1-buteno.

En una realización preferida, el primer copolímero consiste en etileno y 1-buteno.

20 El primer copolímero de etileno tiene una tasa de flujo de masa fundida MFR_2 de 150-1500 g/10 minutos, como 150 a 1000 g/10 minutos, preferiblemente de 150 a 750 g/10 minutos y más preferiblemente de 200 a 600 g/10 minutos. Además, el primer copolímero tiene una densidad de 945 a 955 kg/m³, preferiblemente de 945 a 953 kg/m³ y lo más preferiblemente de 948 a 953 kg/m³.

25 Además, se sabe que las altas densidades en la fracción de bajo peso molecular conducen a una mayor rigidez de la composición de polietileno final. Esto va de la mano con inconvenientes en el impacto, especialmente el rendimiento de DDI.

30 Se reconoce entre los expertos que el comportamiento de impacto (especialmente el rendimiento de DDI) se puede mejorar al disminuir la densidad de la fracción de alto peso molecular.

Aún así, cuando las densidades de los ciclos son demasiado altas, la densidad del GPR debe ser muy baja para lograr la densidad final deseada, lo que puede causar problemas en la capacidad de operación de la planta.

35 Por lo tanto, debe tomarse la precaución de elegir un intervalo de densidad que dé buen comportamiento al impacto pero no cause problemas de operatividad durante la polimerización debido a la adherencia.

Así, se ha encontrado una manera de proporcionar un copolímero multimodal de etileno que proporciona buenas propiedades de impacto incluso con densidades más altas del primer copolímero.

40 El primer copolímero de etileno se produce idealmente en una primera etapa de polimerización que es preferiblemente una polimerización en pasta.

45 La polimerización en pasta generalmente tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos. Un diluyente especialmente preferido es el propano, que posiblemente contenga una cantidad menor de metano, etano y/o butano.

50 El contenido de etileno en la fase fluida de la pasta puede ser de 1 a aproximadamente 50% en moles, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en moles y en particular de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en moles. El beneficio de tener una alta concentración de etileno es que la productividad del catalizador aumenta, pero el inconveniente es que se necesita reciclar más etileno que si la concentración fuera menor.

55 La temperatura en la primera etapa de polimerización es típicamente de 60 a 100°C, preferiblemente de 70 a 90°C. Debe evitarse una temperatura excesivamente alta para prevenir la disolución parcial del polímero en el diluyente y el ensuciamiento del reactor. La presión es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 40 a 80 bar.

60 La polimerización en pasta se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en pasta. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de ciclo. Se prefiere especialmente llevar a cabo la polimerización en un reactor de ciclo. En tales reactores, la pasta se hace circular con una alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado utilizando una bomba de circulación. Los reactores de ciclo son generalmente conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654. Por lo tanto, se prefiere llevar a cabo la primera etapa de polimerización como una polimerización en pasta en uno o más reactores de ciclo, más preferiblemente en dos reactores de ciclo consecutivos.

La pasta se puede retirar del reactor de forma continua o de forma intermitente. Una forma preferida de extracción intermitente es el uso de patas de sedimentación donde se permite que la pasta se concentre antes de retirar un lote de la pasta concentrada del reactor. El uso de patas de sedimentación se divulga, entre otros, en los documentos US-A-3374211, US-A-3242150 y EP-A-1310295. El retiro continuo se divulga, entre otros, en los documentos EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y WO-A-2007/025640. La extracción continua se combina ventajosamente con un método de concentración adecuado, como se describe en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460. Se prefiere retirar la pasta de la primera etapa de polimerización de forma continua.

El hidrógeno se introduce en la primera etapa de polimerización para controlar el MFR2 del primer copolímero. La cantidad de hidrógeno necesaria para alcanzar el MFR deseado depende del catalizador utilizado y de las condiciones de polimerización. Las propiedades poliméricas deseadas se han obtenido en polimerización en pasta en un reactor de ciclo con la relación molar de hidrógeno a etileno de 100 a 1000 mol/kmol (o mol/1000 mol) y preferiblemente de 200 a 800 mol/kmol.

El primer comonomero de alfa-olefina se introduce en la primera etapa de polimerización para controlar la densidad del primer copolímero. Como se discutió anteriormente, el comonomero es una alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, más preferiblemente 1-buteno. La cantidad de comonomero necesaria para alcanzar la densidad deseada depende del tipo de comonomero, el catalizador utilizado y las condiciones de polimerización. Las propiedades poliméricas deseadas se han obtenido con 1-buteno como el comonomero en la polimerización en pasta en un reactor de ciclo con la relación molar de comonomero a etileno de 100 a 1000 mol/kmol (o mol/1000 mol) y preferiblemente de 200 a 800 mol/kmol.

El tiempo de residencia promedio en la primera etapa de polimerización es típicamente de 20 a 120 minutos, preferiblemente de 30 a 80 minutos. Como es bien sabido en la técnica, el tiempo T de residencia promedio puede calcularse a partir de:

Ecuación 3: Tiempo de Residencia

$$\tau = \frac{V_R}{Q_o}$$

Donde V_R es el volumen del espacio de reacción (en el caso de un reactor de ciclo, el volumen del reactor, en el caso del reactor de lecho fluidizado, el volumen del lecho fluidizado) y Q_o es la rata de flujo volumétrico de la corriente de producto (incluyendo el producto polimérico y la mezcla de reacción fluida).

La rata de producción en la primera etapa de polimerización se controla adecuadamente con la rata de alimentación del catalizador. También es posible influir en la rata de producción mediante la selección adecuada de la concentración de monómero en la primera etapa de polimerización. La concentración de monómero deseada puede lograrse ajustando adecuadamente la rata de alimentación de etileno en la primera etapa de polimerización.

De acuerdo con la presente invención, es beneficioso que las partículas del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina tengan una distribución estrecha para el tiempo de residencia. Esto se considera que presenta ventajas en vista de la homogeneidad de las partículas, especialmente en vista de una actividad catalizadora más homogénea cuando se produce el segundo copolímero en el subsiguiente reactor de fase gaseosa, lo que conduce a una distribución más uniforme de la fracción del reactor de fase gaseosa en/alrededor de estas partículas y una cantidad menor de fracciones fácilmente extraíbles de bajo peso molecular.

Sin estar atado a ninguna teoría, se cree que un cierto tiempo de residencia mínimo en los primeros pasos de polimerización influye en la actividad del catalizador en el sentido de que las densidades se pueden controlar mejor en el reactor de fase gaseosa posterior.

Por lo tanto, los presentes inventores han identificado una manera de crear una fracción de polímero más homogénea del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina al dividir el proceso de producción y producir el primer copolímero en dos etapas de polimerización consecutivas. El polímero producido en cada una de dichas etapas de polimerización o conjunto de condiciones de reacción en una etapa de reacción o en un reactor de polimerización se denomina aquí "fracción del primer copolímero", es decir, "primera fracción del primer copolímero", "segunda fracción del primer copolímero", etc.

Este modo de producción dividida conduce a un tiempo de residencia más homogéneo de las partículas del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina cuando entran en el GPR y, por lo tanto, a propiedades más uniformes de las partículas producidas en el segundo paso de polimerización, es decir el reactor de fase gaseosa, en vista de la viscosidad y la densidad.

Estas dos propiedades, es decir, la viscosidad y la densidad en combinación, tienen entonces una influencia decisiva sobre las propiedades finales del copolímero multimodal final de etileno y los artículos producidos a partir del mismo.

5 También se identificó que las propiedades más uniformes de las partículas producidas en el primer paso de copolimerización son además esenciales para lograr densidades muy bajas en el GPR en combinación con un bajo MFR del segundo copolímero de etileno producido en el GPR.

10 Así, en una realización especial, el copolímero de etileno multimodal de la presente invención comprende un primer y un segundo copolímero de etileno como se mencionó anteriormente, en el que el primer copolímero de etileno comprende al menos una primera y una segunda fracción del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina.

15 Estas dos o más fracciones del primer copolímero de etileno pueden ser unimodales en vista de su peso molecular y/o su densidad o pueden ser bimodales con respecto a su peso molecular y/o su densidad.

Se prefiere que las dos o más fracciones del primer copolímero sean unimodales en vista de su peso molecular y densidad.

20 Esta primera y segunda fracción (y cualquier otra fracción adicional) del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina se pueden producir mediante cualquiera de los procesos conocidos en la técnica. Sin embargo, se prefiere que ambas fracciones se produzcan con la misma tecnología, especialmente al aplicar el mismo método y los mismos ajustes de polimerización que se divulgan en la sección "primer copolímero" de arriba.

25 Está dentro del alcance de la invención, que la primera y la segunda fracción del primer copolímero de etileno y el primer comonomero alfa-olefina están presentes en una relación de 4:1 hasta 1:4, tal como 3 :1 a 1:3, o 2:1 a 1:2, o 1:1.

30 Además, se prefiere que las dos o más fracciones del primer copolímero de etileno y un primer comonomero de alfa-olefina-comonomero se produzcan en dos o más reactores consecutivos de acuerdo con el mismo proceso y método que se indica más arriba en "Primer copolímero".

35 Para una persona experta en la técnica, estará claro que -cuando se producen la primera y la segunda fracción del primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina en dos reactores consecutivos, puede (o incluso tiene que hacerlo) haber una cierta diferencia en los valores MFR₂ y en los valores de densidad de cada fracción, (y aún así) para poder definirlos como "unimodales".

40 Por lo tanto, se entiende dentro del significado de la invención que -dado el intervalo de MFR preferido de 150 a 1500 g/10 min, tanto el MFR₂ después del ciclo 1 como después del ciclo 2 del primer copolímero de etileno deben estar dentro del intervalo de 150-1500 g/10 min.

Además, el MFR₂ después del ciclo 2 puede ser hasta el doble o 1.5 veces el MFR₂ después del ciclo 1 o puede ser el mismo, para ser entendido como "unimodal en vista del MFR".

45 Por consiguiente, dentro del alcance de la invención, se entiende que -en el intervalo de densidad entre 945 y 955 kg/m³- las densidades de la primera y posterior a la segunda fracción (y después de cualquier otra) del primer copolímero pueden diferir por a lo sumo 3 kg/m³ y aún debe entenderse que se han producido con la misma condición de proceso.

Ejemplo:

50

Densidad de ciclo después	Densidad de ciclo después del ciclo 2	
950	953	Misma condición
954	951	Misma condición
955	950	Condición diferente

Segundo polímero

55 El segundo copolímero de etileno comprende etileno y un segundo comonomero de alfa-olefina que tiene 6 a 10 átomos de carbono, tal como 1-hexeno o 1-octeno, más preferiblemente 1-hexeno.

Además, se prefiere que el segundo comonomero de alfa-olefina tenga más átomos de carbono que el primer monómero de alfa-olefina.

Además, se prefiere que el segundo comonomero de alfa-olefina tenga 2 átomos de carbono más que el primer monómero de alfa-olefina.

En una realización preferida, el segundo copolímero consiste en etileno y 1-hexeno.

Sin estar atados a ninguna teoría, se opina que el uso de comonomeros de alfa-olefina que tienen de 6 a 10 átomos de carbono facilita la creación de moléculas de enlace ya con un peso molecular más bajo de lo que sería posible con un comonomero de alfa-olefina más bajo tal como 1-buteno.

Esta formación más fácil de moléculas de enlace tiene beneficios significativos cuando se trata de propiedades mecánicas, especialmente en el sentido de comportamiento de impacto, como DDI.

El segundo copolímero se produce en la presencia de cualquier componente de polímero producido previamente, es decir, en la presencia de al menos el primer copolímero de etileno y el primer comonomero de alfa-olefina, opcionalmente cualquier fracción del primer copolímero y el primer comonomero de alfa-olefina y cualquier componente de polimerización previa, formando la llamada "segunda mezcla de copolímero".

La rata de flujo de masa fundida de la segunda mezcla de copolímero corresponde al MFR del producto final. El MFR₅ es de 0.5 a 5.0 g/10 min, preferiblemente de 0.8 a 4.0 g/10 min.

La segunda mezcla de copolímero tiene preferiblemente una MFR₂₁ de 10 a 200 g/10 min, preferiblemente de 15-150 g/10 min, como 25 a 100 g/min, tal como 28 a 80 g/10 min.

Además, la segunda mezcla de copolímero puede tener una relación de rata de flujo FRR_{21/5} de al menos 15 o más, tal como 20 o 23 o más.

Además, puede tener una relación de rata de flujo FRR_{21/5} en el intervalo de 15 a 40, preferiblemente en el intervalo de 20 a 35.

Se entiende bien para una persona experta que la densidad o viscosidad (MFR₂₁) del segundo copolímero como tal no se puede medir porque el segundo copolímero no se puede aislar de la segunda mezcla de copolímero y del primer copolímero.

Sin embargo, la MFR₂₁ del segundo copolímero puede calcularse utilizando la llamada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Gotemburgo, Suecia, 19-21 de agosto de 1997).

Ecuación 4: Fórmula de Hagström

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b}$$

De acuerdo con lo propuesto por Hagström, $a = 10.4$ y $b = 0.5$ para MFR₂₁. Además, a menos que se disponga de otra información experimental, MFR₂₁/MFR₂ para un componente polimérico (es decir, primer copolímero o segundo copolímero) puede tomarse como 30. Además, w es la fracción en peso del componente polimérico que tiene una MFR más alta. El primer copolímero se puede tomar como el componente 1 y el segundo copolímero como el componente 2. La MFR₂₁ del segundo copolímero (MI_2) se puede resolver a partir de la ecuación 1 cuando la MFR₂₁ de la primera mezcla de copolímero (MI_1) y la segunda mezcla de copolímeros (MI_b) son conocidas.

Preferiblemente, el segundo copolímero de etileno y un segundo comonomero de alfa olefina tienen una MFR₂₁ de <20 g/10 min cuando se calculan de acuerdo con la Ecuación 4: fórmula de Hagström

El contenido del comonomero en el segundo copolímero se controla para obtener la densidad deseada de la segunda mezcla de copolímero. Típicamente, la segunda mezcla de copolímero tiene una densidad de 906 a 925 kg/m³, preferiblemente de 910 a 925 kg/m³, más preferiblemente de 913 a 923 kg/m³.

La densidad del segundo copolímero no se puede medir directamente. Sin embargo, utilizando la regla de mezcla estándar de la Ecuación 5, la densidad del segundo copolímero se puede calcular a partir de las densidades de la segunda mezcla de copolímero y el primer copolímero. Luego, los subíndices b , 1 y 2 se refieren a la mezcla general b (= segunda mezcla de copolímero), componente 1 (= primer copolímero) y componente 2 (= segundo copolímero), respectivamente.

Ecuación 5: Regla de mezcla de densidad

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

- 5 Dentro del alcance de la invención es ventajoso, ya que la densidad del segundo copolímero es inferior a la densidad del primer copolímero.

La densidad del segundo copolímero tiene una gran influencia en el comportamiento del impacto del material y consecutivamente de las películas producidas a partir del mismo. Por lo tanto, la densidad del segundo copolímero influye en la DDI de las películas producidas.

Aún se debe tenerse cuidado para elegir un intervalo de densidad que dé buen comportamiento al impacto pero no cause problemas de operatividad durante la polimerización debido a la adherencia.

- 15 Se prefiere que la densidad del segundo copolímero sea inferior a 900 kg/m³, tal como a lo sumo 898 kg/m³, u 897 kg/m³ o menos, u 895 kg/m³ o inferior u 892 kg/m³ o inferior, o 890 kg/m³ o inferior cuando se calcula de acuerdo con la Ecuación 5.

Además, dentro del alcance de la invención, se prefiere que la densidad del segundo copolímero sea al menos 880 kg/m³, tal como al menos 883 kg/m³ o al menos 885 kg/m³.

Además, es preferible que la densidad del segundo copolímero esté dentro del intervalo de 880 - <900.0 kg/m³, tal como 885-898 kg/m³, tal como 885 - 897 kg/m³.

- 25 La relación (es decir, la división) entre el primer y el segundo copolímero dentro del copolímero multimodal final de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina tiene un efecto significativo sobre las propiedades mecánicas de la composición final.

Por lo tanto, se contempla dentro del alcance de la invención que el segundo copolímero de etileno y el segundo comonómero de alfa-olefina forman una parte significativa de las fracciones de polímero presentes en el copolímero de etileno multimodal, es decir, al menos 50% en peso de la composición final, preferiblemente 53% en peso o más, tal como 55% en peso o más.

Más preferiblemente, el segundo copolímero de etileno y el segundo comonómero de alfa-olefina pueden formar aproximadamente 60% en peso o más, tal como 65% en peso o más del copolímero multimodal de la presente invención.

Consecutivamente, el primer copolímero de etileno y el primer comonómero de alfa-olefina forman a lo sumo 50% en peso o menos del copolímero de etileno multimodal de la presente invención, preferiblemente 47% en peso o menos, tal como 45% en peso o menos. Más preferiblemente, el primer copolímero de etileno y el primer comonómero de alfa-olefina pueden formar aproximadamente 40% en peso o menos, tal como 35% en peso del copolímero multimodal de la presente invención.

Polimerización previa

Los pasos de polimerización discutidos anteriormente pueden estar precedidos por un paso de polimerización previa. El propósito de la polimerización previa es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a baja temperatura y/o baja concentración de monómero. Mediante polimerización previa es posible mejorar el rendimiento del catalizador en pasta y/o modificar las propiedades del polímero final. El paso de polimerización previa se lleva a cabo en pasta.

De este modo, el paso de polimerización previa se puede llevar a cabo en un reactor de ciclo. Luego, la polimerización previa se lleva a cabo preferiblemente en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc., o sus mezclas. Preferiblemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos hidrocarburos.

La temperatura en el paso de polimerización previa es típicamente de 0 a 90°C, preferiblemente de 20 a 80°C y más preferiblemente de 55 a 75°C.

La presión no es crítica y típicamente es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 40 a 80 bar.

La cantidad de monómero es típicamente tal que de aproximadamente 0.1 a 1000 gramos de monómero por un gramo de componente de catalizador sólido se polimeriza en el paso de polimerización previa. Como sabe la persona experta en la técnica, las partículas de catalizador recuperadas de un reactor de polimerización previa

continua no contienen todas la misma cantidad de prepolímero. En su lugar, cada partícula tiene su propia cantidad característica que depende del tiempo de residencia de esa partícula en el reactor de polimerización previa. Como algunas partículas permanecen en el reactor durante un tiempo relativamente largo y otras durante un tiempo relativamente corto, entonces también la cantidad de prepolímero en diferentes partículas es diferente y algunas partículas individuales pueden contener una cantidad de prepolímero que está fuera de los límites anteriores. Sin embargo, la cantidad promedio de prepolímero en el catalizador típicamente está dentro de los límites especificados anteriormente.

El peso molecular del prepolímero puede controlarse mediante hidrógeno como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor, como se divulga en los documentos WO-A-96/19503 y WO-A-96/32420.

Los componentes catalíticos se introducen preferiblemente todos en el paso de polimerización previa cuando está presente un paso de polimerización previa. Sin embargo, cuando el componente catalítico sólido y el cocatalizador pueden alimentarse por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en el paso de polimerización previa y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en tales casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de polimerización previa que se obtenga una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

Se entiende dentro del alcance de la invención, que la cantidad o el polímero producido en la polimerización previa se encuentra dentro del 1-5% en peso con respecto al copolímero multimodal final.

Catalizador

La polimerización se realiza en la presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. El catalizador puede ser cualquier catalizador que sea capaz de producir el polímero de etileno deseado. Los catalizadores adecuados son, entre otros, catalizadores de Ziegler-Natta con base en un metal de transición, tales como catalizadores de titanio, circonio y/o vanadio. Los catalizadores Ziegler-Natta son útiles ya que pueden producir polímeros dentro de un amplio intervalo de peso molecular con una alta productividad. Los catalizadores de Ziegler-Natta se prefieren dentro del alcance de la invención.

Los catalizadores Ziegler-Natta adecuados contienen preferiblemente un compuesto de magnesio, un compuesto de aluminio y un compuesto de titanio, opcionalmente soportados sobre un soporte de material en partículas.

El soporte de material en partículas puede ser un soporte de óxido inorgánico, tal como sílice, alúmina, titania, sílice-alúmina y sílice-titania. Preferiblemente, el soporte es sílice.

El tamaño de partícula promedio del soporte de sílice puede ser típicamente de 10 a 100 μm . Sin embargo, ha resultado que pueden obtenerse ventajas especiales si el soporte tiene un tamaño de partícula promedio de 6 a 40 μm , preferiblemente de 6 a 30 μm .

El compuesto de magnesio es un producto de reacción de un dialquilo de magnesio y un alcohol. El alcohol es un monoalcohol alifático lineal o ramificado. Preferiblemente, el alcohol tiene de 6 a 16 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los alcoholes ramificados, y el 2-etil-1-hexanol es un ejemplo de los alcoholes preferidos. El dialquilo de magnesio puede ser cualquier compuesto de enlace de magnesio a dos grupos alquilo, que pueden ser iguales o diferentes. El butil-octil magnesio es un ejemplo de los dialquilos de magnesio preferidos.

El compuesto de aluminio es cloro que contiene alquil aluminio. Compuestos especialmente preferidos son los alquil dicloruros de aluminio y los alquil sesquicloruros de aluminio.

El compuesto de titanio es un compuesto de titanio que contiene halógeno, preferiblemente un compuesto de titanio que contiene cloro. Un compuesto de titanio especialmente preferido es el tetracloruro de titanio. El catalizador se puede preparar poniendo en contacto secuencialmente el vehículo con los compuestos mencionados anteriormente, como se describe en los documentos EP-A-688794 o WO-A-99/51646. Alternativamente, puede prepararse preparando primero una solución a partir de los componentes y luego poniendo en contacto la solución con un vehículo, como se describe en el documento WO-A-01/55230.

Otro grupo de catalizadores Ziegler-Natta adecuados contiene un compuesto de titanio junto con un compuesto de haluro de magnesio que actúa como soporte. Por lo tanto, el catalizador contiene un compuesto de titanio en un dihaluro de magnesio, como dicloruro de magnesio. Tales catalizadores se divulgan, por ejemplo, en los documentos WO-A-2005/118655 y EP-A-810235.

Todavía un tipo adicional de catalizadores Ziegler-Natta son catalizadores preparados por un método, en el que se forma una emulsión, en el que los componentes activos forman una dispersión, es decir, una fase discontinua en la emulsión de al menos dos fases líquidas. La fase dispersa, en forma de gotas, se solidifica a partir de la emulsión,

en la que se forma el catalizador en la forma de partículas sólidas. Los principios de preparación de estos tipos de catalizadores se dan en el documento WO-A-2003/106510 de Borealis.

5 El catalizador Ziegler-Natta se utiliza junto con un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquilo de metal y especialmente compuestos de alquil aluminio. Estos compuestos incluyen haluros de alquil aluminio, tales como dicloruro de etilaluminio, cloruro de dietilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y similares. También incluyen compuestos de trialquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y tri-n-octilaluminio. Además, incluyen oxi-compuestos de alquilaluminio, tales como metilaluminiooxano (MAO), hexaisobutilaluminiooxano (HIBAO) y tetraisobutilaluminiooxano (TIBAO). También se pueden usar otros compuestos de alquil aluminio, tales como isoprenilaluminio. Los activadores especialmente preferidos son los trialquilaluminios, de los cuales trietilaluminio, trimetilaluminio y tri-isobutilaluminio son particularmente útiles. La cantidad en que se usa el activador depende del catalizador y activador específicos. Típicamente, el trietilaluminio se usa en una cantidad tal que la relación molar de aluminio al metal de transición, como Al/Ti, es de 1 a 1000, preferiblemente de 3 a 100 y en particular de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 30 mol/mol.

Películas

20 Las películas que comprenden el copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina de acuerdo con la presente invención pueden producirse con varias técnicas de conversión conocidas, tales como la extrusión mediante tecnología de película soplada o colada, en la que se prefieren las películas sopladas.

25 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden someterse a procesos de tratamiento posterior, por ejemplo. Modificaciones de superficie, procesos de laminación u orientación o similares.

Dichos procesos de orientación pueden ser de orientación monoaxial (MDO) o biaxial, en los que se prefiere la orientación monoaxial.

30 Las películas de acuerdo con la presente invención tienen típicamente un espesor de 35 μm o inferior, tal como 30 μm o inferior o 25 μm o inferior o 22 μm o inferior.

Se prefieren las películas que tienen un espesor de 10 μm o más, tal como 15 μm o más, tal como 18 μm o 20 μm o 22 μm o 25 μm o más.

35 Más preferidas son las películas que tienen un espesor de 10 a 35 μm , tal como 15 a 35 μm o 18 a 32 μm o 20 a 30 μm .

40 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden ser películas de una o múltiples capas, que comprenden una o más capas, como dos, tres o cinco capas, incluso hasta siete, hasta 9 o hasta 12 capas. Se prefieren las películas de múltiples capas.

Más preferidas son las películas de múltiples capas con 3 o más capas, tales como las películas de múltiples capas con 5-7 capas.

45 En películas de múltiples capas que comprenden el copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefinas de acuerdo con la presente invención, el copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención puede estar contenido por al menos una de las capas.

50 Se prevé por la invención que el copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención también está compuesto por más de una capa, como dos o tres capas de la película de múltiples capas. También puede estar compuesto por todas las capas de la película de múltiples capas.

55 Está dentro del alcance de la presente invención, que una película de una capa puede comprender 1-100% en peso del copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención.

También está dentro del alcance de la invención que dicha película de una capa puede comprender 10-90% en peso, tal como 30-70% en peso, o 40-60% en peso o 45-55% en peso del copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención.

60 Sin embargo, se prefiere una película de una capa que comprenda el 100% del copolímero multimodal de la presente invención.

65 Está además dentro del alcance de la presente invención, que cada capa de una película de múltiples capas independientemente de las otras puede comprender 1-100% en peso del copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención. Se prefiere que cada capa, independientemente de la otra, comprenda 10-90% en peso, tal

como 30-70% en peso, o 40-60% en peso o 45-55% en peso del copolímero multimodal de acuerdo con la presente invención.

5 Está dentro del alcance de la invención, que las películas se caracterizan por un alto DDI_{20} es decir, un DDI_{20} de al menos 400 g o más, tal como 470 o 550 o más, tal como 650; 700; 750 g o más.

Está dentro del alcance de la invención que las películas se caractericen por un alto DDI relativo (es decir, $DDI/\text{espesor de película}$), es decir, un DDI relativo de 10 $\text{g}/\mu\text{m}$ o superior, tal como 18 o 25 $\text{g}/\mu\text{m}$ o superior.

10 Se prefiere especialmente que las películas de la presente invención tengan un DDI relativo de 30 $\text{g}/\mu\text{m}$ o superior, tal como 34 o 37 $\text{g}/\mu\text{m}$ o superior.

Una realización especial de la invención abarca películas que se caracterizan por un espesor de 35 μm o inferior y un DDI relativo de al menos 25 $\text{g}/\mu\text{m}$.

15 Además, dentro del alcance de la invención están las películas que tienen un DDI relativo de $\geq 35 \text{ g}/\mu\text{m}$ o superior, en la que la densidad del GPR calculada del copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefinas comprendidos en la misma es $892 \text{ g}/\text{cm}^3$ o inferior.

20 Dentro del alcance de la invención están las películas que tienen una buena resistencia al desgarro en dirección transversal (desgarro TD), es decir, una resistencia al desgarro TD de al menos 240 N/mm, tal como 270 N/mm o 300 N/mm o superior.

25 También están dentro del alcance de la invención películas que tienen una buena resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (desgarro MD), es decir, una resistencia al desgarro del MD de al menos 40 N/mm, tal como 55 N/mm o 65 N/mm o superior.

30 Está dentro del alcance de la invención que las películas se caracterizan por una isotropía relativa pronunciada ($100 \times \text{desgarro MD}/\text{desgarro TD}$) en el intervalo de al menos 15%, tal como al menos 20% o más, tal como al menos 25% o más, tal como al menos 30% o más.

Está dentro del alcance de la invención que las películas se caracterizan por un módulo E de al menos 100 MPa, preferiblemente al menos 150 MPa.

35 Además, la invención incluye películas que tienen una DDI_{20} de al menos 400 g o superior y cualquier de

- una isotropía relativa de al menos 15 % o superior o
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior o
- resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o
- una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior.

40 • una relación de rata de flujo $FRR_{21/5}$ de al menos 15

Además, la invención incluye películas que tienen una DDI_{20} de al menos 400 g o superior y cualesquiera dos propiedades de

- 50 • una isotropía relativa de al menos 15 % o superior o
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior o
- resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o
- 55 • una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior
- una relación de rata de flujo $FRR_{21/5}$ de al menos 15

60 Alternativamente, la invención abarca películas que tienen una DDI relativa de al menos 10 $\text{g}/\mu\text{m}$ y cualquiera de

- una isotropía relativa de al menos 15 % o superior o
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior o
- 65 • resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o

• una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior.

• una relación de rata de flujo FRR21/5 de al menos 15

5 Alternativamente, la invención abarca películas que tienen una DDI relativa de al menos 10 g/μm y cualesquiera dos propiedades que comprenden

• una isotropía relativa de al menos 15 % o superior o

10 • un módulo E de al menos 100 MPa o superior o

• resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o

15 • una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior

• una relación de rata de flujo FRR21/5 de al menos 15

20 Alternativamente, la invención abarca películas caracterizadas por tener una isotropía relativa (100 * Desgarro MD/desgarro TD) de 15 % o más y cualquier de

• a DDI20 de al menos 400 g o superior o

• una DDI relativa de 10 g/μm o superior

25 • un módulo E de al menos 100 MPa o superior o

• Resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o

30 • una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior

• una relación de rata de flujo FRR21/5 de al menos 15

35 Alternativamente, la invención abarca películas caracterizadas por tener una isotropía relativa (100 * Desgarro MD/desgarro TD) of 15 % o más y cualesquiera dos de

• a DDI20 de al menos 400 g o superior o

• una DDI relativa de 10 g/μm o superior

40 • un módulo E de al menos 100 MPa o superior o

• Resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior o

45 • una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior

• una relación de rata de flujo FRR21/5 de al menos 15

50 Las películas de acuerdo con la presente invención pueden ser películas de una capa o múltiples capas, que comprenden una o más capas, como dos, tres o cinco capas, incluso hasta siete, hasta 9 o hasta 12 capas, como ya se ha indicado anteriormente.

Las películas de acuerdo con la presente invención son muy útiles para usarse en diversas aplicaciones de empacado, en las que se prefieren aplicaciones relacionadas con empacado de alimentos.

55 Las películas que comprenden el copolímero multimodal de la presente invención comprenden películas retráctiles, películas retráctiles de colación, películas de envoltura, películas de laminación, etc.

60 Los artículos de empacado que comprenden el copolímero multimodal de la presente invención comprenden bolsas, bolsitas, películas de envoltura o colación, y similares.

65 Está dentro del alcance de la presente invención que el copolímero multimodal de etileno y dos copolímeros pueden comprender aditivos como se usan en la técnica, tales como estabilizantes fenólicos, antioxidantes, agentes de deslizamiento y antiestáticos, auxiliares de procesamiento de agentes antibloqueo, colorantes y similares.

Ejemplos:

Métodos de medición

A menos que se indique lo contrario, todos los análisis se realizaron a partir de muestras de pellas estabilizadas.

Rata de flujo de masa fundida

La rata de flujo de masa fundida (MFR) se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190°C. La carga bajo la cual se realiza la medición se da como un subíndice. Por lo tanto, la MFR bajo la carga de 2.16 kg se denota como MFR₂. La rata de flujo de masa fundida MFR₂₁ se determina correspondientemente a 190°C bajo una carga de 21.6 kg y MFR₅ bajo una carga de 5 kg.

Se supone aquí que el índice de masa fundida MFR sigue la regla de mezcla dada en la Ecuación 4 (fórmula de Hagström):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b}$$

Según lo propuesto por Hagström, a = 10.4 y b = 0.5 para MFR₂₁. Además, a menos que se disponga de otra información experimental, MFR₂₁/MFR₂ para un componente polimérico (es decir, primer copolímero o segundo copolímero) puede tomarse como 30. Además, w es la fracción en peso del componente polimérico que tiene una MFR más alta. El primer copolímero se puede tomar como el componente 1 y el segundo copolímero como el componente 2. La MFR₂₁ del segundo copolímero (MI₂) se puede resolver a partir de la ecuación 1 cuando la MFR₂₁ de la primera mezcla de copolímero (MI₁) y la segunda mezcla de copolímero (MI_b) son conocidas.

A continuación se indica que las siguientes expresiones deben entenderse como se definen:

"MFR₂ ciclo1" se entiende como la MFR del polímero disponible después del primer ciclo, que comprende la "primera fracción del primer copolímero" y, opcionalmente, cualquier fracción de polímero producida en el paso de polimerización previa (si existe).

"Densidad ciclo1" se entiende como la densidad del polímero disponible después del primer ciclo, que comprende la primera fracción del primer copolímero y, opcionalmente, cualquier fracción de polímero producida en el paso de polimerización previa (si existe).

"MFR₂ ciclo2" o "MFR₂ después ciclo2" se entiende como la MFR del polímero disponible después del segundo ciclo, es decir, que comprende la primera fracción del primer copolímero y la segunda fracción del primer copolímero y, opcionalmente, el polímero producido en cualquier paso de polimerización previa (si existe).

La MFR₂ de la fracción polimérica producida en el segundo ciclo (es decir, la segunda fracción del primer copolímero) debe calcularse de acuerdo con la Ecuación 4: fórmula de Hagström y se denomina "MFR₂ del segundo ciclo", es decir, la MFR₂ de la segunda fracción del primer copolímero.

Ecuación 6: Regla de mezcla de MFR

$$\log MFR_2 (\text{ciclo}) = n \cdot \log MFI (\text{división1}) + (1 - n) \cdot \log MFR (\text{división2})$$

"Densidad de ciclo después del ciclo2" (o "Densidad ciclo2") se entiende como la densidad del polímero disponible después del segundo ciclo, es decir, que comprende la primera fracción del primer copolímero y la segunda fracción del primer copolímero y, opcionalmente, el polímero producido en cualquier paso de polimerización previa (si existe).

La densidad de la fracción de polímero producida en el segundo ciclo (es decir, la densidad de la segunda fracción del primer copolímero) se calcula de acuerdo con

Ecuación 5: Regla de mezcla de densidad

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

"MFR₂₁ final" se entiende como la MFR del polímero disponible después del reactor de fase gaseosa (GPR), es decir, que comprende todas las fracciones de polímero producidas en cualquier paso de polimerización previa, es decir, que comprende la primera fracción y la segunda fracción del primer copolímero, la fracción de alto peso molecular producida en el GPR y, opcionalmente, el polímero producido en cualquier paso de polimerización previa (si existe).

"GPR MFR₂" se denomina la MFR de la fracción de polímero producida en el GPR y se debe calcular de acuerdo con la Ecuación 4:

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b}$$

Densidad

La densidad del polímero se midió de acuerdo con el método A de la norma ISO 1183-1: 2004 en una muestra moldeada por compresión preparada de acuerdo con la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se da en kg/m³. Se supone aquí que la densidad sigue la regla de mezcla que se da en la Ecuación 5: Regla de mezcla de densidad

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

Aquí ρ es la densidad en kg/m³, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b , 1 y 2 se refieren a la mezcla general b , el componente 1 y el componente 2, respectivamente. La "densidad de GPR (calc)" se ha calculado de acuerdo con la Ecuación 5 correspondiente.

Tanto ρ_1 como ρ_2 se determinan de acuerdo con ISO 1183.

Fuerza de caída de dardo (DDI)

La caída de dardo se mide utilizando ASTM D1709, método A (Técnica de Prueba Alternativa) a partir de las muestras de la película. Un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro se deja caer desde una altura de 0.66 m sobre una película sujeta sobre un agujero. Se ensayan conjuntos sucesivos de veinte especímenes. Se utiliza un peso para cada conjunto y el peso aumenta (o disminuye) de un conjunto a otro en incrementos uniformes. El peso que resulta en la falla del 50% de las muestras se calcula y se reporta.

DDI₂₀ se denomina Impacto de Caída de Dardo determinado en una película soplada de 20 μ m.

Módulo de tracción en las películas

Los módulos de tracción en la dirección de la máquina se determinaron de acuerdo con la norma ISO 527-3 en películas con un espesor de 20 μ m a una velocidad de cabeza transversal de 1 mm/min.

Resistencia al desgarro (determinada como desgarro Elmendorf (N) en la dirección de la máquina (MD) y transversal (TD):

[0133] La resistencia al rasgado se mide utilizando el método ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide utilizando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad a través de un arco, arrancando la muestra de la hendidura precortada. La muestra se fija en un lado por el péndulo y en el otro lado por una abrazadera estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza requerida para desgarrar la muestra. La resistencia relativa al desgarro (N/mm) se calcula dividiendo la resistencia al desgarro por el espesor de la película.

La isotropía relativa expresa las propiedades de resistencia al rasgado equilibradas en la dirección transversal y de la máquina. La isotropía relativa [%] se calcula mediante

$$100 \cdot (\text{desgarro MD} / \text{desgarro TD})$$

Determinación de comonomeros (espectroscopia de RMN)

Se usó espectroscopia de resonancia nuclear-magnética cuantitativa (RMN) para cuantificar el contenido de comonomero del polímero.

Los espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativos se registraron en estado fundido utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que funciona a 500.13 y 125.76 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros se registraron utilizando una cabeza de sonda optimizada de giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm y ¹³C a 150°C utilizando gas nitrógeno para todos los neumáticos. Aproximadamente 200 mg de material se empacaron en un rotor MAS de zirconia de 7 mm de diámetro exterior y se hicieron girar a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa. {[1], [2], [6]} Se empleó una excitación estándar de pulso único utilizando el NOE transitorio a cortos retrasos de reciclaje de

3s {[1], [3]} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {[4], [5]}. Se adquirieron un total de 1024 (1k) transitorios por espectro. Esta configuración fue elegida debido a su alta sensibilidad hacia los bajos contenidos de comonomero.

5 Los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativos se procesaron, se integraron y las propiedades cuantitativas se determinaron usando programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los cambios químicos se refieren internamente a la señal de metileno a granel ($\delta +$) a 30.00 ppm {[9]}.

10 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-hexeno {[9]} y todos los contenidos se calcularon con respecto a todos los otros monómeros presentes en el polímero.

$$H = I_{*B4}$$

15 Sin otras señales indicativas de otras secuencias de comonomeros, es decir, incorporación de comonomeros consecutivos, se observó que el contenido total de comonomero de 1-hexeno se calculó con base únicamente en la cantidad de secuencias de 1-hexeno aisladas:

$$H_{\text{total}} = H$$

20 Se observaron señales características resultantes de grupos finales saturados. El contenido de dichos grupos finales saturados se cuantificó utilizando el promedio de la integral de las señales en 22.84 y 32.23 ppm asignados a los sitios 2s y 2s respectivamente:

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

25 El contenido relativo de etileno se cuantificó utilizando la integral de las señales de metileno a granel ($\delta +$) a 30.00 ppm:

$$E = (1/2) * I_{\delta+}$$

30 El contenido total de comonomero de etileno se calculó con base en las señales de metileno a granel y teniendo en cuenta las unidades de etileno presentes en otras secuencias de comonomeros observados o grupos finales:

$$E_{\text{total}} = E + (5/2) * B + (3/2) * S$$

35 La fracción molar total de 1-hexeno en el polímero se calculó como:

$$fH = (H_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

40 La incorporación total de comonomero de 1-hexeno en porcentaje molar se calculó a partir de la fracción molar de la manera habitual:

$$H [\% \text{ en mol}] = 100 * fH$$

45 La incorporación de comonomero total de 1-hexeno en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la manera estándar:

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (fH * 84.16) / ((fH * 84.16) + ((1-fH) * 28.05))$$

50 [1] Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382.

[2] Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007;208:2128.

55 [3] Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004; 37:813.

[4] Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239

60 [5] Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198

[6] Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373

[7] Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

5 [8] Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

[9] J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

10 Relación de estiramiento (DDR): velocidad del arrastre/velocidad de la extrusora (representa la orientación de MD)

Relación de soplado (BUR): Diámetro de la burbuja/Diámetro del molde (representa la orientación TD)

Descripción del material:

15 Preparación del catalizador

Preparación compleja:

20 Se añadieron 87 kg de tolueno en el reactor. Luego también se agregaron 45.5 kg de Bomag A (butiloctil magnesio) en heptano en el reactor. Luego se introdujeron 161 kg de 99.8% de 2-etil-1-hexanol en el reactor a una rata de flujo de 24-40 kg/h. La relación molar entre BOMAG-A y 2-etil-1-hexanol fue de 1:1.83.

Preparación de componentes de catalizador sólido:

25 Se cargaron 275 kg de sílice (ES747JR de Crossfield, teniendo tamaño de partícula promedio de 20 μm) activada a 600°C en nitrógeno en un reactor de preparación de catalizador. Luego, se agregaron 411 kg de EADC al 20% (2.0 mmol/g de sílice) diluido en 555 litros de pentano al reactor a temperatura ambiente durante una hora. La temperatura se aumentó luego a 35°C mientras se agitaba la sílice tratada durante una hora. La sílice se secó a 50°C durante 8.5 horas. Luego se agregaron 655 kg del complejo preparado como se describe anteriormente (2 mmol Mg/g de sílice) a 23°C durante diez minutos. Se agregaron 86 kg de pentano al reactor a 22°C durante diez minutos. La pasta se agitó durante 8 horas a 50°C. Finalmente, se agregaron 52 kg de TiCl_4 durante 0.5 horas a 45°C. La pasta se agitó a 40°C durante cinco horas. El catalizador se secó luego purgando con nitrógeno.

35 Polimerización:

Ejemplos inventivos IE1 - IE6, y

Ejemplos comparativos CE1, CE2, CE4 y CE5

40 Un reactor de ciclo que tiene un volumen de 50 dm^3 se hizo funcionar a una temperatura de 70°C y una presión de 63 bar. En el reactor había etileno, 1-buteno, propano, diluyente e hidrógeno, de modo que la rata de alimentación del etileno fue de 2.0 kg/h, hidrógeno fue de 5.0 g/h, 1-buteno fue de 80 g/h y propano fue de 50 kg/h. También se introdujeron en el reactor 11 g/h de un componente catalizador de polimerización sólido producido como se describió anteriormente junto con cocatalizador de trietilaluminio, de modo que la relación molar de Al/Ti fue de aproximadamente 15. La rata de producción fue de 1.9 kg/h.

50 Se retiró continuamente una corriente de pasta y se dirigió a un reactor de ciclo que tenía un volumen de 150 dm^3 y que se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y una presión de 61 bar. En el reactor se alimentaron adicionalmente con etileno, propano diluyente, comonomero de 1-buteno e hidrógeno, de modo que la concentración de etileno en la mezcla fluida fue de 2.9-5.1% por mol, la relación de hidrógeno a etileno fue de 250-1000 mol/kmol, la relación de buteno a etileno fue de 300-3300 mol/kmol y la alimentación de propano fresco fue de 41 kg/h. La rata de producción fue de 7-21 kg/h.

55 Una corriente de pasta del reactor se retiró de forma intermitente y se dirigió a un reactor de ciclo que tenía un volumen de 350 dm^3 y que se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y una presión de 54 bar. En el reactor se agregó una nueva alimentación de propano fresco de 69 kg/h y etileno, 1-buteno e hidrógeno, de modo que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 1.9-4.7% en moles, la relación molar de 1-buteno a etileno fue de 520-1260 mol/kmol y la relación molar de hidrógeno a etileno fue de 230-500 mol/kmol. La rata de producción fue de 13-26 kg/h.

65 La pasta se retiró del reactor de ciclo de forma intermitente utilizando patas de sedimentación y se dirigió a un recipiente instantáneo operado a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar. Desde allí, el polímero se dirigió a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado operado a una presión de 20 bar y una temperatura de 80°C. Se agregaron etileno adicional, comonomero de 1-hexeno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno, de modo que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 13-25% en moles, la relación de hidrógeno a etileno fue de 4-

33 mol/kmol y la relación molar de 1-hexeno a etileno fue de 7-370 mol/kmol. La rata de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de 43-68 kg/h y, por lo tanto, la rata de extracción total de polímero del reactor de fase gaseosa fue de aproximadamente 115 kg/h.

- 5 El polvo de polímero se mezcló en atmósfera bajo nitrógeno con 500 ppm de estearato de Ca y 1200 ppm de Irganox B225. Luego se combinó y se extruyó bajo atmósfera de nitrógeno para formar pellas utilizando una extrusora CIMP90 de manera que el SEI fue de 230 kWh/tonelada y la temperatura de fusión de 260°C.

Polimerización

- 10 Ejemplo comparativo CE3 y CE6

15 Un reactor de ciclo que tenía un volumen de 50 dm³ se hizo funcionar a una temperatura de 70°C y una presión de 63 bar. En el reactor había etileno, diluyente de propano e hidrógeno, de modo que la rata de alimentación del etileno fue de 2.0 kg/h, hidrógeno fue de 4.7 g/h, 1-buteno fue de 80 g/h y propano fue de 47 kg/h. También se introdujeron en el reactor 8.9 g/h de un componente catalizador de polimerización sólido producido como se describe anteriormente junto con cocatalizador de trietilaluminio, de modo que la rata de alimentación del cocatalizador fue de 3.7 g/h. La rata de producción fue 1.9 kg/h.

20 Una corriente de pasta se retiró continuamente y se dirigió a un reactor de ciclo que tenía un volumen de 500 dm³ y se hizo funcionar a una temperatura de 85°C y una presión de 59 bar. En el reactor había etileno, diluyente de propano, 1-buteno e hidrógeno, de modo que la concentración de etileno en la mezcla fluida era aproximadamente 4% en moles, la relación de hidrógeno a etileno era de 285 mol/kmol, la relación molar de 1-buteno a etileno fue de aproximadamente 500 mol/kmol y la alimentación de propano fue de 40 kg/h. El copolímero de etileno retirado del reactor tenía una MFR₂ de 95 g/10 min y una densidad de 956 kg/m³. La rata de producción fue de 41.7 kg/h.

25 La pasta se retiró del reactor de ciclo de forma intermitente utilizando patas de sedimentación y se dirigió a un recipiente instantáneo operado a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar. Desde allí, el polímero se dirigió a un reactor de fase gaseosa que funcionaba a una presión de 20 bar y una temperatura de 80-85°C. Se agregaron adicionalmente etileno, comonomero de 1-buteno y/o 1-hexeno, nitrógeno como gas inerte e hidrógeno, de modo que el contenido de etileno en la mezcla de reacción fue de 13-21.2% en moles, la proporción de hidrógeno a etileno fue de casi 10 mol/kmol y la proporción molar de 1-buteno a etileno fue de casi 180 mol/kmol. La rata de producción de polímero en el reactor de fase gaseosa fue de casi 58 kg/h. La división de la producción (% en peso componente 1^a etapa/% en peso componente 2^a etapa) fue 42/58 (CE3) y 43/57 (CE6).

35 El polímero se mezcló con 500 ppm de estearato de Ca y 1200 ppm de Irganox B225 bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se combinó y se extruyó bajo atmósfera de nitrógeno en pellas utilizando un extrusor CIMP90 de manera que el SEI fue de 190 kWh/tonelada y la temperatura de fusión 240°C.

- 40 Las condiciones de funcionamiento detalladas en el reactor de ciclo y el reactor de fase gaseosa se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2 a continuación. Las propiedades del polímero se indican en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 1. Condiciones de polimerización en fase de pasta.

	Operación	1 ^{er} ciclo				2 ^{do} ciclo			
		conc. C2	Relación H2/C2	Relación C4/C2	Rata de producción	conc. C 2	Relación H2/C2	Relación C4/C2	Rata de producción
		% en moles	mol/ kmol	mol/ kmol	kg/h	% en moles	mol/ kmol	mol/ kmol	kg/h
IE1	SL C6	4	350	375	16	3.1	400	850	26
IE2	SL C6	3.6	950	3250	7.4	1.9	500	1250	13
IE3	SL C6	4.9	275	311	14.8	4.1	300	600	15
IE4	SL C6	5.1	250	313	14.5	4.7	270	520	15
IE5	SL C6	4.8	290	328	14.8	4.5	300	550	15
IE6	SL C6	4.9	310	323	14.7	3.6	360	700	15
CE1	SL C6	5.1	290	400	12.9	4.7	260	600	21

(continuación)

	Operación	1 ^{er} ciclo				2 ^{do} ciclo			
		conc. C2	Relación H2/C2	Relación C4/C2	Rata de producción	conc. C2	Relación H2/C2	Relación C4/C2	Rata de producción
		% en moles	mol/ kmol	mol/ kmol	kg/h	% en moles	mol/ kmol	mol/ kmol	kg/h
CE2	SL C6	4.6	300	385	13.1	3.8	300	680	21
CE3	ML C4/6	4.3	290	500	41.7	-	-	-	-
CE4	SL C6	2.9	340	660	13.6	3.1	350	540	21
CE5	SL C6	5	335	400	20.5	4.4	230	610	19
CE6	ML C4/C6	3.8	280	500	41.7	-	-	-	-

Tabla 2. Condiciones de polimerización en fase gaseosa.

	Operación	conc. C2	Relación H2/C2	Relación C4/C2	Relación C6/C2	Rata de producción	División (process calc.)
		% en moles	mol/kmol	mol/kmol	mol/kmol	kg/h	% en peso
IE1	SL C6	19	9	0	310	64	59
IE2	SL C6	17	9	0	190	43	64
IE3	SL C6	15.8	9.7	0	330	53	58.3
IE4	SL C6	16.5	5.2	0	300	50	58.1
IE5	SL C6	15.3	4.7	0	320	51	58.1
IE6	SL C6	13.3	6.2	0	30	51	57.6
CE1	SL C6	24.6	32.7	0	7,3	61	62.7
CE2	CE2SLC6	21.2	14.6	0	250	70	66
CE3	CE3MLC4/6	14	11	231	180	60	58
CE4	SL C6	20.8	12.2	0	365	67	64.9
CE5	SL C6	23.4	16.5	0	300	58	58.5
CE6	ML C4/6	13	9	107	No disponible	57	57

5

Operación:

10 ML indica configuración de monociclo es decir, el primer copolímero de etileno que comprende un primer comonomero de alfa-olefina se ha producido en un paso.

15 SL indica configuración de ciclo dividido, es decir, el primer copolímero de etileno que comprende un primer comonomero de alfa-olefina se ha producido en dos etapas consecutivas, de modo que comprende una primera y una segunda fracción del primer copolímero.

C6 indica que el segundo copolímero de etileno comprende 1-hexeno como segundo comonomero de alfa-olefina.

20 C4/6 indica que el segundo copolímero de etileno comprende tanto 1 buteno como 1-hexeno como segundos comonomeros de alfa-olefina.

Los polímeros de la tabla 3 se convirtieron en películas de 20 µm en una extrusora de película de una capa de Collin, aplicando una relación de estiramiento (DDR) de 30 a una relación de estiramiento (DDR) que se calculó de acuerdo con la Ecuación 1.

25 Configuraciones de la máquina: relación L/D: 30; brecha del molde: 1,5 mm, diámetro del molde: 60, relación de soplado (BUR) 2,5; altura de la línea de escarcha: 120 mm.

Perfil de temperatura:

ES 2 743 481 T3

MFR₅ > 1.2 - 2.0: 80 160 180 180 180 180 180 180 180 °C

MFR₅ > 2.0 - 5.0: 80 150 160 160 160 160 160 160 160 °C

5

Tabla 3

	Ciclo 1			Ciclo 1+Ciclo 2			Pellas				Calculada			Relación DDI	Módulo E (MD)
	MFR ₂ Ciclo 1	Densidad Ciclo 1	MFR ₂ Ciclo	Densidad Ciclo	División	MFR _{2,1} Final	MFR ₅ Final	FRR	Densidad final	División GPR	Densidad GPR	MFR _{2,1} GPR	DDI ₂₀		
	kg/m ³	kg/m ³	g/10'	kg/m ³	%	g/10'	g/10'	-	kg/m ³	%	kg/m ³	g/10 min	g	[g/μm]	MPa
IE1	368	948	530	949	15:24	53	2	26,5	914	59	888,6	5,39	892	44,6	177
IE2	376	950	600	949	13:22	70	2,6	26,9	914	64	893,1	11,25	754	37,7	-
IE3	240	949	280	951	16:23	76	3,1	24,6	917	58	892,3	9,66	610	30,5	188
IE4	189	950	240	952	17:23	46	1,9	24,1	920	58	896,9	5,21	692	34,6	204
IE5	206	952	350	953	17:23	57	2,3	24,9	917	58	891,4	6,28	852	42,6	185
IE6	175	950	925	949	17:24	78	3	25,9	916	58	891,1	6,98	924	46,2	165
CE1	361	946	30	950	13:22	39	2,1	18,4	924	63	908,1	5,71	113	5,7	258
CE2	367	950	500	949	13:20	19	0,9	21	922	66	907,2	3,14	215	10,8	260
CE3			360	950	40	160	7,2	22,5	913	58	886,4	22,28	157	7,9	-
CE4	388	945	370	951	13:20	33	1,5	22,3	919	65	901,5	5,79	173	8,7	-
CE5	312	951	200	952	27:19:00	26	1,1	23,5	928	59	910,5	2,73	121	6,1	-
CE6			340	951	41	36	1,5	24	922	57	900	3,22			-

ES 2 743 481 T3

Los polímeros se convirtieron en películas en un extrusor de película de capa única de Collin aplicando diferentes Relaciones de Estiramiento Descendente.

5 Ajustes de la máquina: diámetro del tornillo: 30 mm, relación L/D: 30; diámetro del molde: 50 mm; altura de la línea de escarcha: 100 mm; brecha del molde y BUR: como se indica en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4. Efecto de diferentes proporciones de Estramiento en el DDI

Material	Presión de masa fundida Bar	Velocidad de tornillo rpm	Velocidad de despegue	Temp. de fusión	Brecha de molde mm	BUR	Espesor de película µm	Desgarre MD N/mm	Desgarre TD [N/mm]	Isotropía Rel. %	Impacto caída de dardo g	DDI Relativo g/µm	Relación de estramiento
IE1	233	147	9,8	200	0,8	2,5	30	70	250	28	1232	41,1	10,7
IE1	213	147	8,2	202	1,5	2,5	29,8	65	288	22,6	1210	40,3	20
IE1	201	145	9,9	199	2	2,5	30	103	287	35,9	1076	35,9	26,7
IE1	213	144	12,2	204	1,5	2,5	19,9	131	363	36,1	764	38,3	30
IE1	199	141	14,7	200	2	2,5	19,9	81	381	21,3	405	20,3	40
IE3	219	145	9,8	195	0,8	2,5	30,2	82	288	30,6	870	29	10,7
IE3	196	142	9,7	194	1,5	2,5	29,3	65	279	23,3	588	19,6	20
IE3	186	139	9,7	194	2	2,5	29,7	59	303	19,5	439	14,6	26,7
IE3	195	140	14,7	195	1,5	2,5	20,2	122	381	32	550	27,5	30
IE3	187	141	14,7	194	2	2,5	19,4	125	370	33,8	233	11,7	40
CE6	275	77	10	192	1	3	29	36	326	11	281	9,7	11,5
CE6	243	76	10	193	2	3	29	31	374	8,3	182	6,3	23
CE6	237	77	10	193	2	3	29	17	447	3,8	178	6,1	23
CE6	278	78	15	193	1	3	19	40	428	9,3	138	6,9	16,7
CE6	245	76	15	193	2	3	21	10	541	1,8	92	4,6	33,3
CE6	236	77	15	193	2	3	19	8	459	1,7	78	3,9	33,3

5 La Figura 1 muestra claramente que los ejemplos de la invención tienen un DDI más alto en una relación de estiramiento descendente dada. La Figura 1 también indica que se puede aplicar una relación de estiramiento descendente mucho más alta (DDR), lo que todavía resulta en películas con buenas propiedades mecánicas, especialmente DDI. Esto indica además que la capacidad de procesamiento y la capacidad de estiramiento del polímero están claramente mejoradas.

10 La Figura 2 muestra claramente que los ejemplos inventivos tienen mucho mejor DDI o mayor impacto junto con una mejor isotropía de las películas.

La Figura 3 muestra claramente que los ejemplos de la invención también tienen una Isotropía mucho mejor en una relación de estiramiento descendente dada.

15 La Figura 3 también indica que se puede aplicar una DDR mucho más alta, aún dando como resultado películas con buenas propiedades mecánicas, especialmente isotropía. Esto indica además que la capacidad de procesamiento y la capacidad de estiramiento del polímero están claramente mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina caracterizados por tener

- 5 a) una densidad de 906 a 925 kg/m³ determinada de acuerdo con la norma ISO 1183,
- b) un MFR21 de 10 - 200 g/10 min determinado de acuerdo con ISO1133,
- 10 en el que el copolímero multimodal de etileno comprende
- c) un primer copolímero de etileno.
- i) que comprende un primer comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y
- 15 ii) se caracteriza porque comprende al menos una primera y una segunda fracción del primer copolímero de etileno y el primer comonómero de alfa-olefina y
- d) un segundo copolímero de etileno.
- 20 i) que comprende un segundo comonómero de alfa-olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y que tiene una densidad inferior a 900 kg/m³ cuando se calcula de acuerdo con la Ecuación 5:

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2$$

25 en el que ρ_b , ρ_1 y ρ_2 se refieren respectivamente a las densidades de la mezcla global b, el primer copolímero y el segundo copolímero, con base en los valores determinados de acuerdo con la norma ISO 1183; y

en el que w_1 y w_2 se refieren respectivamente a las fracciones en peso de los copolímeros primero y segundo.

30 2. Una película que comprende un copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado además por tener un espesor de película de 35 μm o menos.

3. Una película que comprende un copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa-olefina de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado además por tener a DDI_{20} de al menos 400 g o mayor.

35 4. Una película de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 3, caracterizada además por tener a DDI_{20} de al menos 400 g o superior y cualquiera de:

- 40 • una isotropía relativa de al menos 15 % o superior; o
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
- resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
- 45 • una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior; o
- una relación de rata de flujo $\text{FRR}_{21/5}$ de al menos 15.

50 5. Una película de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 3, caracterizada además por tener a DDI_{20} de al menos 400 g o superior y cualesquiera dos de:

- una isotropía relativa de al menos 15 % o superior; o
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
- 55 • resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
- una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior; o
- 60 • una relación de rata de flujo $\text{FRR}_{21/5}$ de al menos 15.

6. Una película de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada además por tener una DDI relativa de 10 g/ μm o mayor.

7. Una película de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado además por tener cualquiera de:
- una isotropía relativa de al menos 15 % o superior; o
- 5
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
 - resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
- 10
- una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior; o
 - una relación de rata de flujo $FRR_{21/5}$ de al menos 15.
8. Una película de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada además por tener cualesquiera dos de
- 15
- una isotropía relativa de al menos 15 % o superior; o
 - un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
- 20
- resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
 - una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior; o
 - una relación de rata de flujo $FRR_{21/5}$ de al menos 15.
- 25
9. Una película de acuerdo con la reivindicación 2 o reivindicación 3, caracterizada además por tener una isotropía relativa ($100 \cdot \text{desgarro MD}/\text{desgarro TD}$) de 15 % o más.
10. Una película de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada además por tener cualquiera de:
- 30
- una DDI_{20} de al menos 400 g o superior; o
 - una DDI relativa de 10 g/ μm o superior; o
- 35
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
 - resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
 - una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior.
- 40
11. Una película de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada además por tener cualesquiera dos de:
- 45
- una DDI_{20} de al menos 400 g o superior; o
 - una DDI relativa de 10 g/ μm o superior; o
- 50
- un módulo E de al menos 100 MPa o superior; o
 - Resistencia al desgarro MD de al menos 40 MPa o superior; o
 - una resistencia al desgarro TD de al menos 240 MPa o superior.
12. Artículos de empaçado que comprenden el copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa olefina de acuerdo con la reivindicación 1.
- 55
13. Uso del copolímero multimodal de etileno y al menos dos comonómeros de alfa olefina de acuerdo con la reivindicación 1, en películas o aplicaciones de empaçado.
14. Artículos de empaçado que comprenden una película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11.
- 60

Figura 1: Comportamiento de impacto (DDI) vs. Relación de estiramiento (DDR)

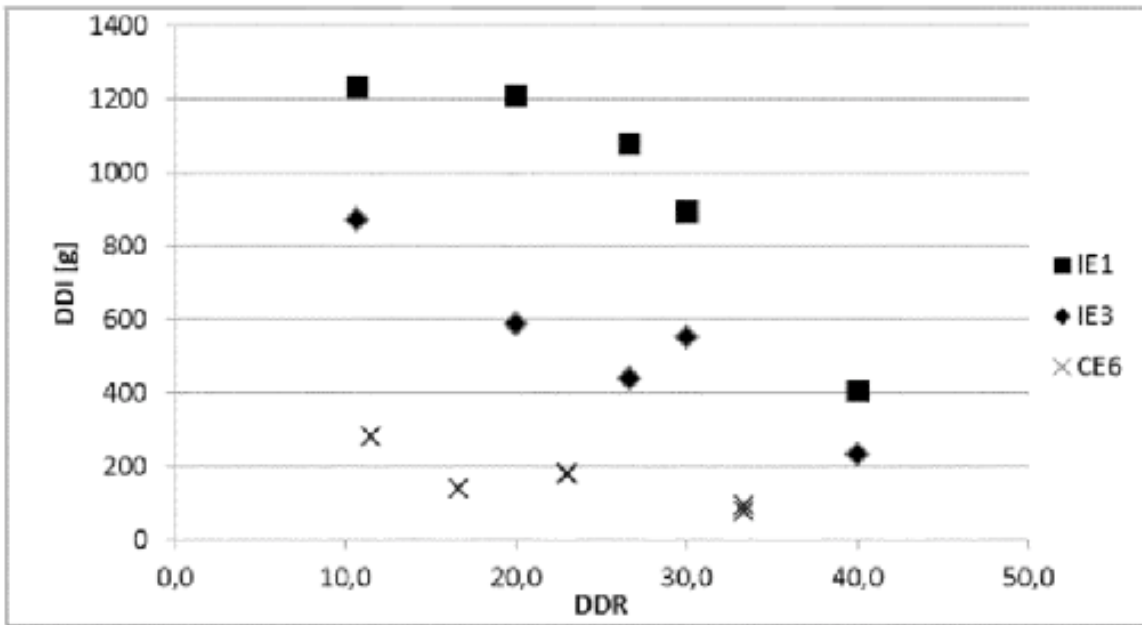


Figura 2: Impacto de caída de dardo vs. Isotropía relativa

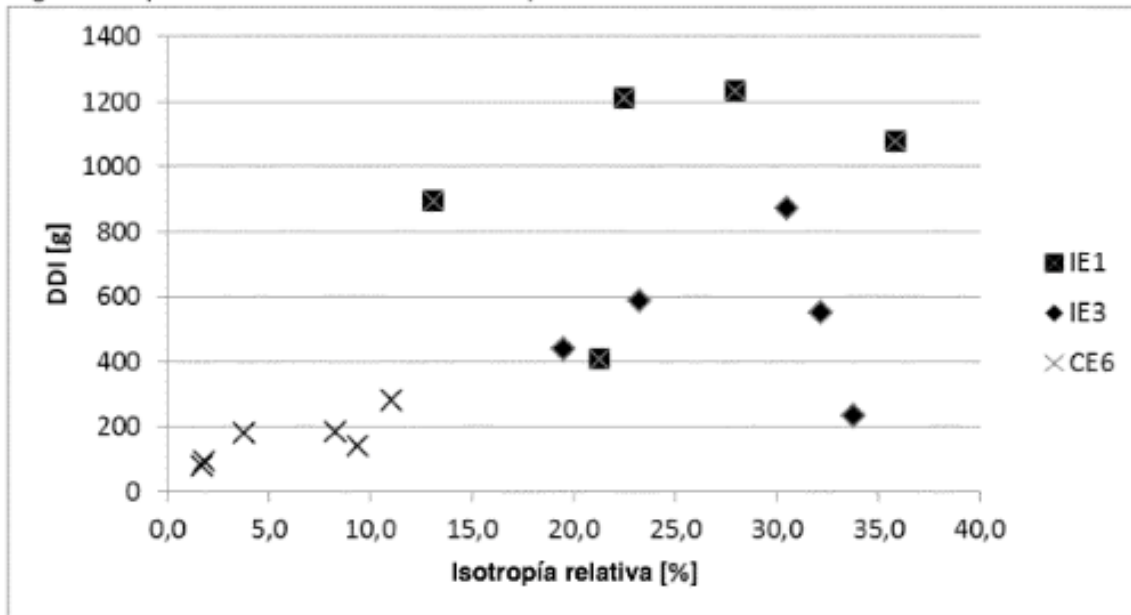


Figura 3: Isotropía relativa vs. relación de estiramiento (DDR)

