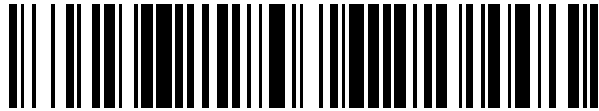


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 685**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| C08L 23/08 | (2006.01) |
| C08F 210/16 | (2006.01) |
| C08F 210/08 | (2006.01) |
| C08F 210/14 | (2006.01) |
| C08F 4/659 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2017 PCT/EP2017/064262**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017 WO17216095**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17729128 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3472240**

54 Título: **Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal con propiedades reológicas potenciadas**

30 Prioridad:

17.06.2016 EP 16174988

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

07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALGALI, GIRISH SURESH;
SAEED, IRFAN y
KELA, JARMO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 785 685 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

Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal con propiedades reológicas potenciadas

- 5 La presente invención se refiere a un nuevo terpolímero de polietileno bimodal o multimodal preparado con un catalizador de metaloceno que tiene una distribución de peso molecular estrecha y propiedades reológicas potenciadas, es decir, una relación específica de la viscosidad compleja a 0,01 rad/s respecto a la viscosidad a 100 rad/s medida a 190 °C y un comportamiento de fluidificación por cizalla específico.
- 10 Se usan diversos tipos de polietileno en la técnica.
Cada tipo tiene propiedades únicas y se usa en aplicaciones específicas. En algunas aplicaciones, los polímeros individuales no poseen la combinación necesaria de propiedades.
Por tanto, las poliolefinas individuales que tienen determinadas características se mezclan entre sí a menudo con el fin de combinar los atributos positivos de los componentes individuales. De manera típica, el resultado es una mezcla
- 15 que muestra un promedio de las propiedades individuales de las resinas individuales. Las mezclas de polietileno también son comunes. El mezclado se ha usado para formar composiciones de polímeros que tienen propiedades alteradas, tales como el índice de fusión y diversas características de capacidad de procesamiento. El mezclado también se ha usado para formar composiciones de polímeros que tienen propiedades potenciadas en usos finales particulares. Por ejemplo, se han usado las mezclas de polímeros para formar películas coladas o extruidas con propiedades de película alteradas, tales como propiedades ópticas, propiedades de sellado y otras características de película deseadas.
- 20 Las mezclas físicas tienen problemas de miscibilidad inadecuada. A menos que los componentes se seleccionen por su compatibilidad, estos se pueden separar en fases o los componentes más pequeños pueden migrar a la superficie. Las mezclas de reactores, también denominadas mezclas *in situ* (una composición que comprende dos o más polímeros preparados en el mismo reactor o en una serie de reactores), se usan a menudo para abordar estos problemas, sin embargo, el hallazgo de sistemas de catalizadores que operen en los mismos entornos para producir diferentes polímeros ha sido un desafío.
- 25 Por tanto, ha habido interés en la técnica en el desarrollo de múltiples sistemas de catalizadores para producir nuevas composiciones de polímeros. Asimismo, otros han experimentado con procesos de múltiples fases para producir nuevas composiciones de polímeros. El documento WO2016/083208 describe composiciones de polímeros de etileno multimodal y su uso en aplicaciones de películas. El documento WO2008/089978 se refiere a polímeros de polietileno de densidad media multimodal que comprenden un componente de homopolímero de polietileno de peso molecular inferior y un componente de copolímero de polietileno de peso molecular superior. El documento WO2014/089671 describe copolímeros de etileno multimodal.
- 30 Aunque se conocen varios polímeros/mezclas que tienen combinaciones interesantes de propiedades, sigue existiendo la necesidad de nuevos polímeros/composiciones que ofrezcan otros equilibrios de propiedades nuevos y diferentes, adaptados a una diversidad de usos finales.
- 40 Los catalizadores de un solo sitio, tales como los metalocenos, han recibido una amplia atención por su capacidad para preparar polietileno que tenga una distribución de peso molecular relativamente estrecha a excelentes velocidades de polimerización.
- 45 Los polímeros de polietileno (PE) unimodal preparados con tales catalizadores se usan normalmente en aplicaciones de películas. Los polímeros de PE unimodal tienen, por ejemplo, buenas propiedades ópticas, como la turbidez baja, pero, por ejemplo, el procesamiento por fusión de tales polímeros no resulta satisfactorio desde el punto de vista de la producción y puede causar problemas de calidad del producto final también. Los polímeros de PE multimodal con dos o más componentes de polímero diferentes son mejores de procesar, pero, por ejemplo, la homogenización por fusión del PE multimodal puede resultar problemática, lo que da como resultado un producto final no homogéneo que se manifiesta, por ejemplo, con un alto contenido de gel del producto final.
- 50 Otra manera de mejorar la capacidad de procesamiento de un polímero de etileno, al tiempo que se mantiene una distribución de peso molecular estrecha, puede ser la incorporación de ramificaciones de cadena larga en el polímero. Sin embargo, las estructuras de ramificaciones de cadena larga a veces promueven la orientación direccional durante la fabricación, lo que conduce a un desequilibrio de las propiedades mecánicas y una resistencia al impacto y al desgarro reducida. La transparencia de los artículos fabricados, tales como la película soplada o colada, también puede ser inferior a la óptima en los polímeros de etileno de ramificaciones de cadena larga, incluso con distribuciones de peso molecular estrechas.
- 55 Con el fin de potenciar la capacidad de procesamiento de producción y la capacidad de procesamiento de extrusión de los polietilenos, resulta deseable que la viscosidad del polímero sea moderadamente baja. La reducción de la viscosidad con la acción de las fuerzas de cizalla se denomina fluidificación por cizalla y es una propiedad muy importante en el procesamiento de polímeros.
- 60 Sin embargo, si la viscosidad del polímero es demasiado baja, las propiedades de sellado y la resistencia del artículo resultante se ven afectadas negativamente, lo que hace que el artículo sea menos útil.
- 65 Se pone en práctica la ampliación de la distribución de peso molecular y/o la distribución de composición para disminuir la viscosidad del polímero, pero a menudo se presenta el problema de que el material de bajo peso molecular causa

el empañamiento del vidrio de las ventanas de los automóviles o las habitaciones, la adherencia sobre la superficie del artículo y la fragilidad a bajas temperaturas.

5 Por tanto, existe la necesidad continua de hallar polímeros de PE multimodal con diferentes equilibrios de propiedades para la provisión de soluciones adaptadas que satisfagan las crecientes demandas de los productores de aplicaciones finales, por ejemplo, para la reducción de los costes de producción, al tiempo que se mantengan o incluso mejoren las propiedades de los productos finales.

También se necesitan soluciones de polímeros adaptadas que satisfagan los requisitos de la tecnología de equipos en desarrollo continuo en el campo de las aplicaciones finales.

10 Por lo tanto, resulta deseable mejorar las propiedades reológicas del polietileno con el fin de mejorar la capacidad de procesamiento, manteniendo al mismo tiempo las propiedades ventajosas de los polietilenos unimodales preparados con catalizadores de un solo sitio.

Sumario de la invención

15 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un nuevo terpolímero de polietileno bimodal o multimodal con una distribución de peso molecular estrecha y propiedades reológicas potenciadas, es decir, una relación específica de la viscosidad compleja a 0,01 rad/s respecto a la viscosidad a 100 rad/s medida a 190 °C y un comportamiento de fluidificación por cizalla específico.

20 Por lo tanto, la presente invención se dirige a un polietileno bimodal o multimodal que es un terpolímero de etileno y dos comonomeros diferentes seleccionados de alfa olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y que se produce con un catalizador de metaloceno, en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal tiene

25 (a) un MFR₂ de 2,0-5,0 g/10 min (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg),
 (b) una MWD (Mw/Mn) de 5 o menos
 (c) una densidad de 915 a 930 kg/m³ (de acuerdo con la ISO 1183)
 (d) una relación de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,01 rad/s respecto a la viscosidad compleja a una
 30 frecuencia de 100 rad/s medida a 190 °C (determinada con mediciones de barrido de frecuencia, tal como se describe en la parte experimental) de por encima de 2,5
 (e) una pendiente de fluidificación por cizalla en la representación gráfica de log (viscosidad dinámica) frente a log (frecuencia) (mediciones de barrido de frecuencia a 190 °C, tal como se describe en la parte experimental) en el intervalo de -0,20 a -0,09

35 y en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal comprende al menos

(i) un componente de polímero de etileno (A) que tiene un MFR₂ de al menos 50 g/10 min hasta 100 g (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg) y
 40 (ii) un componente de polímero de etileno (B) que tiene un MFR₂ de 0,5 a 10,0 g/10 min (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg).

45 En una realización adicional, la invención está relacionada con el uso del nuevo terpolímero de polietileno bimodal o multimodal en aplicaciones de películas, como las aplicaciones de película soplada o película colada, preferentemente las aplicaciones de película colada.

En otra realización adicional, la invención está relacionada con una película soplada o colada, preferentemente una película colada, que comprende el nuevo terpolímero de polietileno bimodal o multimodal.

50 Descripción detallada de la invención

La expresión "bimodal o multimodal", en el contexto del terpolímero de polietileno bimodal o multimodal, significa en el presente documento la multimodalidad con respecto al caudal de fusión (MFR en inglés) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), es decir, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) tienen valores de MFR diferentes. El terpolímero de polietileno multimodal puede tener una multimodalidad adicional con respecto a una o más propiedades adicionales entre los componentes de polímero de etileno (A) y (B), tal como se describirá más adelante.

60 Tal como ya se ha mencionado anteriormente, el polietileno se denomina en el presente documento "bimodal o multimodal", dado que el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B) se han producido en condiciones de polimerización diferentes que dan como resultado diferentes caudales de fusión (MFR, por ejemplo, MFR₂). Es decir, el polietileno es bimodal o multimodal al menos con respecto a la diferencia de MFR de los dos componentes de polímero de etileno (A) y (B).

65 El componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR₂ de al menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min, preferentemente de 50 a 80 g/10 min y más preferentemente de 55 a 70 g/10 min.

El componente de polímero de etileno (B) tiene un MFR₂ de 0,5 a 10 g/10 min, preferentemente de 1,0 a 7,0 g/10 min y más preferentemente de 2,0 a 5,0 g/10 min.

- 5 Si el MFR₂ de los componentes de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (B), no se puede medir, porque este no se puede aislar de la mezcla de al menos los componentes de polímero de etileno (A) o (B), entonces este se puede calcular (MI₂, a continuación) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, Sociedad de Procesamiento de Polímeros, Reunión de la Región de Europa/África, Gotemburgo, Suecia, 19-21 de agosto de 1997):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 3})$$

10 De acuerdo con lo que dijo Hagström, en dicha ecuación (ec.3), a=5,2 y b=0,7 para la determinación del MFR₂. Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (A), que tiene un MFR mayor. El componente de polímero de etileno (A) se puede considerar, por tanto, el componente 1 y el componente de polímero de etileno (B) el componente 2. El MI_b es el MFR₂ del polietileno final.

15 A continuación, el MFR₂ del componente de polímero de etileno (B) (MI₂) se puede resolver a partir de la ecuación, cuando se conocen el MFR del componente de polímero de etileno (A) (MI₁) y el polietileno final (MI_b).

20 Los dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del terpolímero de polietileno son preferentemente 1-buteno y 1-hexeno.

Además de la multimodalidad con respecto a, es decir, la diferencia entre, el MFR de los componentes de polímero de etileno (A) y (B), el terpolímero de polietileno de la invención también puede ser bimodal o multimodal, por ejemplo, con respecto a una o ambas de las dos propiedades adicionales:

- 25
- la bimodalidad o multimodalidad con respecto a, es decir, la diferencia entre, el tipo de comonómero o el/los contenido/s de comonómero presente/s en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) o tanto el tipo como el/los contenido/s de comonómeros presente/s en los componentes de polímero de etileno (A) y (B); y/o
 - la densidad de los componentes de polímero de etileno (A) y (B).

30 Preferentemente, el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal es, además, bimodal o multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o al contenido de comonómero (% en moles), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B), preferentemente en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.

40 Preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad (% en moles) de comonómero inferior al componente de polímero de etileno (B), por lo que la cantidad de comonómero, preferentemente de 1-buteno, en el componente de polímero de etileno (A) es del 0,1 al 2,5 % en moles, más preferentemente del 0,5 al 2,0 % en moles.

45 El contenido de comonómero del componente (A) y (B) se puede medir o, en caso de que, y preferentemente, uno de los componentes se produzca en primer lugar y el otro posteriormente en presencia del primero producido en un denominado proceso de múltiples fases, por otro lado, el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo, el componente (A), se puede medir y el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo, el componente (B), se puede calcular de acuerdo con la siguiente Fórmula:

50 Contenido de comonómero (% en moles) en el componente B = (contenido de comonómero (% en moles) en el producto final - (fracción en peso del componente A * contenido de comonómero (% en moles) en el componente A)) / (fracción en peso del componente B)

55 Más preferentemente, la cantidad total de comonómeros presentes en el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal es del 1,5 al 8,0 % en moles, preferentemente del 1,6 al 7,0 % en moles y más preferentemente del 1,8 al 5,5 % en moles.

60 Asimismo, se prefiere adicionalmente que el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal sea, además, bimodal o multimodal con respecto a una diferencia de densidad entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B). Preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es superior a la densidad del componente de polímero de etileno (B). Más preferentemente, la densidad del componente de polímero de etileno (A) es de 930 a 950, preferentemente de 935 a 945 kg/m³.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal es preferentemente un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE en inglés), que tiene un significado bien conocido. Incluso más preferentemente, la densidad del terpolímero de polietileno bimodal o multimodal es de 915 a 930, preferentemente de 916 a 928 kg/m³.

De manera adicional, el terpolímero de polietileno también puede ser multimodal con respecto a, es decir, tener una diferencia entre, el peso molecular (promedio en peso) de los componentes de polímero de etileno (A) y (B). La multimodalidad relativa al peso molecular promedio en peso significa que la forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir, el aspecto de la gráfica de la fracción en peso de polímero en función de su peso molecular, de dicho terpolímero de polietileno bimodal o multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas de los componentes individuales.

La distribución de peso molecular (MWD en inglés, Mw/Mn) del terpolímero de polietileno de la presente invención es de 5 o menos, preferentemente esta se encuentra en un intervalo de 2,0 a 5,0, preferentemente en un intervalo de 2,2 a 4,8 y más preferentemente en un intervalo de 2,4 a 4,6.

Preferentemente, el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal comprende el componente de polímero de etileno (A) en una cantidad del 30 al 70 % en peso, más preferentemente del 35 al 60 % en peso y todavía más preferentemente del 40 al 45 % en peso y el componente de polímero de etileno (B) en una cantidad del 70 al 30, más preferentemente del 65 al 40 y todavía más preferentemente del 60 al 55 % en peso. Lo más preferentemente, el terpolímero de polietileno consiste en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) como únicos componentes de polímero.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se define, además, por sus propiedades reológicas relacionadas con su comportamiento de fluidificación por cizalla.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención tiene una buena fluidificación por cizalla.

La fluidificación por cizalla se caracteriza por la disminución de la viscosidad compleja con el aumento de la velocidad de cizalla. Una manera de cuantificar la fluidificación por cizalla es usar una relación de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,01 rad/s con respecto a la viscosidad compleja a una frecuencia de 100 rad/s.

La relación de la viscosidad compleja del terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención es de > 2,5, preferentemente en el intervalo de 2,6 a 5,0, más preferentemente en el intervalo de 2,7 a 4,5 e incluso más preferentemente en el intervalo de 2,8 a 4,0, cuando la viscosidad compleja se mide a 190 °C.

La fluidificación por cizalla también se puede caracterizar usando un índice de fluidificación por cizalla. La expresión "índice de fluidificación por cizalla" se determina usando las representaciones gráficas del logaritmo (base diez) de la viscosidad dinámica frente al logaritmo (base diez) de la frecuencia. La pendiente es la diferencia en el log (viscosidad dinámica) a una frecuencia de 100 rad/s y el log (viscosidad dinámica) a una frecuencia de 0,01 rad/s dividido por 4. Estas representaciones gráficas son la salida típica de los experimentos de cizalla oscilatoria de ángulo pequeño (SAOS en inglés). En general, un valor bajo de índice de fluidificación por cizalla indica que un polímero es altamente fluidificable por cizalla y que es fácilmente procesable en procesos de alta cizalla. Cuanto más negativa es esta pendiente, más rápido disminuye la viscosidad dinámica a medida que aumenta la frecuencia.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal tiene un índice de fluidificación por cizalla en el intervalo de -0,20 a -0,09, preferentemente en el intervalo de -0,19 a < -0,08.

La combinación de estos dos parámetros hace que el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención sea ideal para una película soplada o colada, preferentemente una película colada.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal puede contener componentes de polímeros adicionales y, opcionalmente, aditivos y/o cargas. En el presente documento, se observa que los aditivos pueden estar presentes en el terpolímero de polietileno y/o mezclarse con el terpolímero de polietileno, por ejemplo, en una etapa de formación de compuestos, para la producción de una composición de polímero que comprenda el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal y componentes de polímeros, aditivos y/o cargas adicionales opcionales.

Los aditivos y las cargas opcionales y las cantidades usadas de los mismos son convencionales en el campo de las aplicaciones de películas. Los ejemplos de tales aditivos son, entre otros, los antioxidantes, los estabilizantes de procesos, los estabilizantes de UV, los pigmentos, las cargas, los aditivos antiestáticos, los agentes antibloqueantes, los agentes nucleantes, así como los neutralizantes de ácido.

En el presente documento, se entiende que cualquiera de los aditivos y/o las cargas se puede añadir, opcionalmente, en la denominada mezcla madre que comprende el/los aditivo/s respectivo/s junto con un polímero de vehículo. En tal caso, el polímero de vehículo no se calcula respecto a los componentes de polímeros de la composición de polímero, sino respecto a la cantidad del/de los aditivo/s respectivo/s, basándose en la cantidad total de la composición de polímero (100 % en peso).

Por tanto, en una realización adicional, la invención está relacionada con una composición de polímero que comprende el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal, tal como se ha definido anteriormente, y los componentes de polímeros, los aditivos y/o las cargas adicionales opcionales.

Preferentemente, la composición de polímero comprende al menos el 80 % en peso del terpolímero de polietileno basándose en la cantidad total (100 % en peso) de la composición de polímero y, opcionalmente, y preferentemente, aditivos.

- 5 Más preferentemente, la composición de polímero comprende el terpolímero de polietileno de la presente invención como único/s componente/s polimérico/s y, preferentemente, aditivos. Más preferentemente, la composición de polímero consiste en el terpolímero de polietileno y aditivo/s.

10 En el presente documento, se observa que el terpolímero de polietileno puede comprender, opcionalmente, un componente de prepolímero en una cantidad de hasta el 20 % en peso, que tiene un significado bien conocido en la técnica. En tal caso, el componente de prepolímero se calcula en uno de los componentes de polímero de etileno (A) o (B), preferentemente en una cantidad del componente de polímero de etileno (A), basándose en la cantidad total del terpolímero de polietileno.

15 El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal se produce usando un catalizador de metaloceno. Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del terpolímero de polietileno se producen preferentemente usando un catalizador de metaloceno, término que tiene un significado bien conocido en la técnica. La expresión "catalizador de metaloceno" significa, en el presente documento, el compuesto o complejo de metaloceno catalíticamente activo combinado con un cocatalizador. El compuesto o complejo de metaloceno se denomina en el presente documento también compuesto organometálico (C).

20 El compuesto organometálico (C) comprende un metal de transición (M) del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC, 2007) o de un actínido o lantánido.

25 La expresión "un compuesto organometálico (C)", de acuerdo con la presente invención, incluye cualquier compuesto de metaloceno de un metal de transición que lleve al menos un ligando orgánico (coordinación) y presente la actividad catalítica por sí solo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metales de transición son bien conocidos en la técnica y la presente invención incluye compuestos de metales del Grupo 3 al 10, por ejemplo, del Grupo 3 al 7 o del 3 al 6, tales como del Grupo 4 al 6 de la Tabla Periódica, (IUPAC, 2007), así como lantánidos o actínidos.

30 En una realización, el compuesto organometálico (C) tiene la siguiente Fórmula (I):



en donde

- 35 "M" es un metal de transición (M) un metal de transición (M) del Grupo 3 al 10 de la Tabla Periódica (IUPAC, 2007), cada "X" es, de manera independiente, un ligando monoaniónico, tal como un ligando σ , cada "L" es, de manera independiente, un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición "M", "R" es un grupo puente que une dichos ligandos orgánicos (L),
 "m" es 1, 2 o 3, preferentemente 2,
 40 "n" es 0, 1 o 2, preferentemente 1,
 "q" es 1, 2 o 3, preferentemente 2 y
 m+q es igual a la valencia del metal de transición (M).

45 "M" se selecciona preferentemente del grupo que consiste en circonio (Zr), hafnio (Hf) o titanio (Ti), más preferentemente se selecciona del grupo que consiste en circonio (Zr) y hafnio (Hf).
 "X" es preferentemente un halógeno, más preferentemente Cl.

50 Lo más preferentemente, el compuesto organometálico (C) es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, tal como se ha definido anteriormente, que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente de "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilalquilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos de heteroátomos o similares. Los catalizadores de metaloceno adecuados son conocidos en la técnica y se desvelan, entre otros, en los documentos WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

55 El más preferido es el catalizador de metaloceno, lo que significa que el complejo de metaloceno catalíticamente activo, tal como se ha definido anteriormente, se usa junto con un cocatalizador, que también se conoce como activador. Los activadores adecuados son los compuestos de alquilo de metales y, en especial, los compuestos de alquilo de aluminio conocidos en la técnica. Los activadores especialmente adecuados usados con los catalizadores de metaloceno son los compuestos oxi de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetrakisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

65 Más preferentemente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) del terpolímero de polietileno bimodal o multimodal se producen en presencia del mismo catalizador de metaloceno.

5 El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal se puede producir en cualquier proceso de polimerización adecuado conocido en la técnica, que comprenda al menos una fase de polimerización, donde la polimerización se lleve a cabo, de manera típica, en fase de solución, suspensión, masa o gaseosa. Preferentemente, el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal se produce en un proceso de polimerización de múltiples fases que comprende al menos dos zonas de polimerización.

10 El componente de polímero de etileno (A) se produce preferentemente en una primera zona de polimerización y el componente de polímero de etileno (B) se produce preferentemente en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir, la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, como alternativa, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere operar las zonas de polimerización en modo en cascada. Las zonas de polimerización pueden operar en condiciones en fase de suspensión, solución o gaseosa o sus combinaciones. Se desvelan procesos adecuados que comprenden fases de polimerización en fase de suspensión y gaseosa en cascada, entre otros, en los documentos WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

20 A menudo, se prefiere retirar los reactivos de la fase de polimerización anterior del polímero antes de su introducción en la fase de polimerización posterior. Esto se realiza preferentemente cuando se transfiere el polímero de una fase de polimerización a otra.

25 El catalizador se puede transferir a la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, resulta posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como una suspensión homogénea, mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite y alimentar la pasta resultante a la zona de polimerización o dejar que el catalizador se sedimente e introducir partes de sedimento de catalizador así obtenido en la zona de polimerización.

30 La polimerización, preferentemente del componente de polímero de etileno (A), en la primera zona de polimerización se lleva a cabo preferentemente en suspensión. A continuación, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de los reactivos del fluido a las partículas.

35 La polimerización normalmente tiene lugar en un diluyente inerte, de manera típica, un diluyente de hidrocarburo, tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, etc. o sus mezclas. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos y el diluyente preferido es propano.

40 El contenido de etileno en la fase fluida de la suspensión puede ser del 2 a aproximadamente el 50 % en moles, preferentemente de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 20 % en moles y, en particular, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 12 % en moles.

45 La temperatura en la polimerización en suspensión es, de manera típica, de 50 a 115 °C, preferentemente de 60 a 110 °C y, en particular, de 70 a 100 °C. La presión es de 100 a 15.000 kPa (de 1 a 150 bares), preferentemente de 1.000 a 10.000 kPa (de 10 a 100 bares).

50 La polimerización en suspensión se puede llevar a cabo en cualquier reactor conocido usado para la polimerización en suspensión.

55 Tales reactores incluyen un reactor de tanque de agitación continua y un reactor de bucle. En especial, se prefiere llevar a cabo la polimerización en un reactor de bucle. En tales reactores, la suspensión se hace circular con una alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado mediante el uso de una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se proporcionan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

60 A veces, resulta ventajoso llevar a cabo la polimerización en suspensión por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Tal operación se describe en el documento US-A-5391654. En tal operación, la temperatura es, de manera típica, de 85 a 110 °C, preferentemente de 90 a 105 °C, y la presión es de 3.000 a 15.000 kPa (de 30 a 150 bares), preferentemente de 5.000 a 10.000 kPa (de 50 a 100 bares).

65 La suspensión se puede retirar del reactor ya sea de manera continua o intermitente. Una manera preferida de retirada intermitente es el uso de patas de sedimentación, donde se permite que la suspensión se concentre antes de la retirada de un lote de la suspensión concentrada del reactor. La retirada continua se combina, de manera ventajosa, con un método de concentración adecuado, por ejemplo, tal como se desvela en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

Se puede alimentar hidrógeno al reactor para controlar el peso molecular del polímero, tal como se conoce en la técnica. Además, se añaden uno o más comonómeros de alfa-olefina al reactor, por ejemplo, para controlar la densidad del producto de polímero. La cantidad real de tales alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del catalizador que se use y el índice de fusión (o peso molecular) y la densidad (o contenido de comonómero) deseados del polímero resultante.

La polimerización del componente de polímero de etileno (B), en la segunda zona de polimerización, se lleva a cabo preferentemente en fase gaseosa, preferentemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización se lleva a cabo más preferentemente en un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en donde el etileno se polimeriza junto con al menos un comonómero en presencia de un catalizador de polimerización

y, preferentemente, en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización que comprende el componente de polímero de etileno (A) en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene, de manera típica, un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo localizado sobre una rejilla de fluidización.

5 El lecho de polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, uno o más comonómeros eventuales, controladores de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena eventuales, tales como hidrógeno, y gas inerte eventual. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en la parte inferior del reactor. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente se pueden añadir de manera continua al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otros, por la reacción o retirada del producto.

El gas de fluidización se hace pasar a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser superior a la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que, de lo contrario, no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debería ser inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que, de lo contrario, todo el lecho se arrastraría con el gas de fluidización.

15 Cuando el gas de fluidización entra en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como los monómeros y agentes de transferencia de cadena, se hacen reaccionar en presencia del catalizador para producir el producto de polímero. Al mismo tiempo, el gas se calienta mediante el calor de reacción. El gas de fluidización sin reaccionar se retira de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para retirar el calor de reacción. El gas se enfría hasta una temperatura que es inferior a la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Resulta posible enfriar el gas hasta una temperatura donde una parte del mismo se condense. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción, estas se vaporizan.

20 El calor de vaporización contribuye entonces a la retirada del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y se desvelan variaciones del mismo, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, USA-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También resulta posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas de reciclaje, tal como se desvela en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que están al menos parcialmente condensados en el refrigerador.

25 A continuación, el gas se comprime y se recicla a la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos nuevos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y retirada del producto. En general, se sabe analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

30 El catalizador se puede introducir en el reactor de diversas maneras, ya sea de manera continua o intermitente. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de la cascada de un reactor, el catalizador normalmente se dispersa dentro de las partículas de polímero de la fase de polimerización anterior. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor de fase gaseosa, tal como se desvela en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-OO/26258. En especial, si el reactor anterior es un reactor de suspensión, resulta ventajoso alimentar la suspensión directamente al lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa, tal como se desvela en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

35 El producto polimérico se puede retirar del reactor de fase gaseosa ya sea de manera continua o intermitente. También se pueden usar combinaciones de estos métodos. Se desvela la retirada continua, entre otros, en el documento WO-A-OO/29452. Se desvela la retirada intermitente, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

40 También se pueden introducir uno o más agentes antiestáticos, tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes, en el reactor de fase gaseosa, si resulta necesario. El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar adicionalmente el mezclado dentro del lecho fluidizado. De manera típica, el reactor de polimerización de lecho fluidizado se opera a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente de 65 a 90 °C. La presión es, de manera adecuada, de 1.000 a 4.000 kPa (de 10 a 40 bares), preferentemente de 1.500 a 3.000 kPa (de 15 a 30 bares).

45 La polimerización del al menos componente de polímero de etileno (A) y componente de polímero de etileno (B) en la primera y segunda zonas de polimerización puede estar precedida por una etapa de polimerización previa. El fin de la polimerización previa es polimerizar una pequeña cantidad de polímero sobre el catalizador a una temperatura baja y/o una concentración de monómero baja. Mediante la polimerización previa resulta posible mejorar el rendimiento del catalizador en suspensión y/o modificar las propiedades del polímero final.

50 La etapa de polimerización previa se puede llevar a cabo en suspensión o en fase gaseosa. Preferentemente, la polimerización previa se lleva a cabo en suspensión, preferentemente en un reactor de bucle. La polimerización previa se lleva a cabo preferentemente entonces en un diluyente inerte, preferentemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos. La temperatura en la etapa de polimerización previa es, de manera típica, de 0 a 90 °C, preferentemente de 20 a 80 °C y más preferentemente de 40 a 70 °C.

55 La presión no es crítica y, de manera típica, es de 100 a 15.000 kPa (de 1 a 150 bares), preferentemente de 1.000 a 10.000 kPa (de 10 a 100 bares).

Todos los componentes de catalizador se introducen preferentemente en la etapa de polimerización previa. Preferentemente, el producto de reacción de la etapa de polimerización previa se introduce, a continuación, en la primera zona de polimerización.

5 Asimismo, preferentemente, tal como se ha mencionado anteriormente, se calcula el componente de prepólímero respecto a la cantidad del componente de polímero de etileno (A).

Dentro del conocimiento de una persona experta, se encuentra la adaptación de las condiciones de polimerización en cada etapa, así como las corrientes de alimentación y los tiempos de permanencia, para obtener el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal reivindicado.

10 El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal que comprende al menos, y preferentemente únicamente, los componentes de polímero de etileno (A) y (B) obtenidos a partir de la segunda zona de polimerización, que es preferentemente un reactor de fase gaseosa, tal como se ha descrito anteriormente, se somete, a continuación, a un tratamiento posterior al reactor convencional para retirar, entre otros, los componentes sin reaccionar.

15 Posteriormente, de manera típica, el polímero obtenido se extruye y se peletiza. La extrusión se puede llevar a cabo de la manera generalmente conocida en la técnica, preferentemente en una extrusora de doble husillo. Un ejemplo de las extrusoras de doble husillo adecuadas es una extrusora de doble husillo de corrotación. Aquellas se fabrican, entre otros, en Copernion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es una extrusora de doble husillo de rotación inversa. Tales extrusoras se fabrican, entre otros, en Kobe Steel y Japan Steel Works. Antes de la extrusión, al menos parte de los aditivos deseados, tal como se ha mencionado anteriormente, se mezclan preferentemente con el polímero. Las extrusoras incluyen, de manera típica, una sección de fusión, donde se fusiona el polímero, y una sección de mezclado, donde se homogeniza la masa fusionada de polímero. La fusión y la homogenización se logran mediante la introducción de energía en el polímero. El nivel adecuado de entrada de energía específica (SEI en inglés) es de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 kWh/tonelada de polímero, preferentemente de 175 a
20 350 kWh/tonelada.
25

Película de la invención

30 La película de la invención comprende al menos una capa que comprende la composición de polímero. La película puede ser una película de monocapa que comprenda la composición de polímero o una película de múltiples capas, en donde dicha al menos una capa comprenda la composición de polímero. Las expresiones "película de monocapa" y "película de múltiples capas" tienen significados bien conocidos en la técnica.

35 La capa de la película de monocapa o múltiples capas de la invención puede consistir en la composición de polímero, que comprende el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal y aditivos opcionales, como tales o de una mezcla de la composición de polímero junto con uno o más polímeros adicionales. En caso de mezclas, cualquier polímero adicional es diferente del terpolímero de polietileno bimodal o multimodal y es preferentemente una poliolefina. Parte de los aditivos mencionados anteriormente se puede añadir, opcionalmente, a la composición de polímero durante el proceso de preparación de películas.

40 Preferentemente, la al menos una capa de la invención comprende al menos el 50 % en peso, preferentemente al menos el 60 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 80 % en peso, de la composición de polímero de la invención. Más preferentemente, dicha al menos una capa de la película de la invención consiste en la composición de polímero.

45 Por consiguiente, las películas de la presente invención pueden comprender una capa individual (es decir, una monocapa) o pueden ser de múltiples capas. Las películas de múltiples capas, de manera típica, y preferentemente, comprenden al menos 3 capas.

50 Las películas se producen preferentemente mediante cualquier procedimiento de extrusión de películas convencional conocido en la técnica, incluyendo la extrusión de películas coladas y películas sopladas. Más preferentemente, la película es una película soplada o colada; lo más preferentemente, la película es una película colada. Se pueden usar técnicas de producción de películas convencionales a este respecto. Si la película soplada o colada es una película de múltiples capas, entonces las diversas capas, de manera típica, se coextruyen. La persona experta será consciente de las condiciones de extrusión adecuadas.

55 Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. El espesor de la película no es crítico y depende del uso final. Por tanto, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 mm o menos, de manera típica, de 6 a 200 mm, preferentemente de 10 a 180 mm, por ejemplo, de 20 a 150 mm o de 20 a 120 mm. Si se desea, el polietileno de la invención permite espesores inferiores a 100 mm, por ejemplo, inferiores a 50 mm.
60 También se pueden producir las películas de la invención con un espesor incluso inferior a 20 mm, manteniendo al mismo tiempo las buenas propiedades mecánicas.

Parte experimental

65 A) Métodos de determinación

Caudal de fusión

El caudal de fusión (MFR) se determina de acuerdo con la ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el caudal de fusión, menor es la viscosidad del polímero. El MFR se determina a 190 °C, en el caso del polietileno. El MFR se puede determinar a diferentes cargas, tales como 2,16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) o 21,6 kg (MFR₂₁).

MFR calculado del producto de GPR

Se puede calcular el MFR del producto de reactor de fase gaseosa (MI₂, a continuación) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, Sociedad de Procesamiento de Polímeros, Reunión de la Región de Europa/África, Gotemburgo, Suecia, 19-21 de agosto de 1997):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1 - w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{ec. 3})$$

de acuerdo con lo que dijo Hagström, en dicha ecuación (ec.3), a=5,2 y b=0,7 para la determinación del MFR₂. Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo, el componente (A), que tiene un MFR mayor. El componente de polímero de etileno (A) se puede considerar, por tanto, el componente 1 y el componente de polímero de etileno (B) el componente 2. El MI_b es el MFR₂ del polietileno final.

A continuación, el MFR₂ del componente de polímero de etileno (B) (MI₂) se puede resolver a partir de la ecuación, cuando se conocen el MFR del componente de polímero de etileno (A) (MI₁) y el polietileno final (MI_b).

Densidad

La densidad del polímero se midió de acuerdo con la ASTM; D792, Método B (densidad en equilibrio a 23 °C) en una muestra para ensayo moldeada por compresión preparada de acuerdo con la EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se proporciona en kg/m³.

Pesos moleculares, distribución de peso molecular (Mn, Mw, MWD) en GPC

Se usó un GPC PL 220 (Agilent) equipado con un índice de refracción (RI en inglés), un viscosímetro de cuatro puentes capilares en línea (PL-BV 400-HT) y un detector de dispersión de luz dual (detector de dispersión de luz 20 PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y 90°. Se aplicaron 3 columnas Olexis y 1 columna Olexis Guard de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-*tert*-butil-4-metil-fenol) como fase móvil a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml/minuto. Se inyectaron 200 ml de una solución de muestra por análisis. Se prepararon todas las muestras mediante la disolución de 8,0 - 12,0 mg de polímero en 10 ml (a 160 °C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2,5 horas, en el caso del PP, o 3 horas, en el caso del PE, a 160 °C con una agitación suave y continua. Se determinó la concentración inyectada de la solución de polímero a 160 °C (c160 °C) de la siguiente manera:

$$C_{160\text{ °C}} = \frac{W_{25}}{V_{25}} * 0,08772$$

con: W25 (peso del polímero) y V25 (volumen de TCB a 25 °C).

Se determinaron las constantes de detector correspondientes, así como los volúmenes de retardo intermedios de detector, con un patrón de PS estrecho (MWD = 1,01) con una masa molar de 132.900 g/mol y una viscosidad de 0,4789 dl/g. El valor de dn/dc correspondiente para el patrón de PS usado en TCB es de 0,053 cm³/g. Se realizó el cálculo usando el soporte lógico Cirrus Multi-Offline SEC versión 3.2 (Agilent).

Se calculó la masa molar en cada fracción de elución mediante el uso del ángulo de dispersión de luz de 15°. Se realizaron la recogida de datos, el procesamiento y el cálculo usando el soporte lógico Cirrus Multi SEC versión 3.2. Se calculó el peso molecular usando la opción del soporte lógico Cirrus "usar ángulo 15 de LS" en el campo "opciones de cálculo de muestra" subcampo *segmentar datos de MW de*". El valor de dn/dc usado para la determinación del peso molecular se calculó a partir de la constante de detector del detector de RI, la concentración c de la muestra y el área de la respuesta de detector de la muestra analizada.

Este peso molecular en cada fracción se calcula de la manera descrita por C. Jackson y H. G. Barth (C. Jackson y H. G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, página 103) a un ángulo bajo. En la región de peso molecular bajo y alto en la que se logró menos señal del detector LS o detector de RI, respectivamente, se usó un

ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el correspondiente peso molecular. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste lineal.

- 5 Los promedios de peso molecular (M_z , M_w y M_n), la distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos mediante el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en donde M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso), se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC en inglés) de acuerdo con la ISO 16014-4:2003 y la ASTM D 6474-99 usando las siguientes Fórmulas:

10
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

- 15 en un intervalo de volumen de elución constante ΔV_i , donde A_i y M_i son el área de fracción de pico cromatográfica y el peso molecular de poliolefina (MW) determinados mediante GPC-LS.

Contenido de comonomero:

- 20 Cuantificación de la microestructura mediante espectroscopía de RMN

A fin de cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros, se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR en inglés) cuantitativa.

- 25 Los espectros de RMN en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa se registraron en el estado de fusión usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 500 que operaba a 500,13 y 125,76 MHz en ^1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro en ángulo mágico (MAS en inglés) de 7 mm optimizado con ^{13}C a 150 °C usando gas de nitrógeno para todos los neumáticos.

- 30 Aproximadamente 200 mg de material se empaquetaron en un rotor de MAS de circonia de 7 mm de diámetro externo y se giraron a 4 kHz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta sensibilidad necesaria para una identificación rápida y una cuantificación precisa. {klimke06, parkinson07, castignolles09} Se empleó la excitación de pulso individual convencional que utilizaba el NOE con retardos de reciclaje cortos {pollard04, klimke06} y el esquema de desacoplamiento RS-HEPT {fillip05,griffin07}. Se adquirieron un total de 1.024 (1 k) transitorios por espectro.

- 35 Los espectros de RMN en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ cuantitativa se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos se toman como referencia interna con respecto a la señal de metileno ($\delta+$) a granel a 30,00 ppm.

- 40 La cantidad de etileno se cuantificó usando la integral de los sitios de metileno ($\delta+$) a 30,00 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por monómero:

$$E = I_{\delta+} / 2$$

- 45 La presencia de unidades de comonomero aisladas se corrige basándose en el número de unidades de comonomero aisladas presentes:

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

- 50 donde B y H se definen para sus respectivos comonomeros. La corrección de la incorporación de comonomeros consecutiva y no consecutiva, cuando está presente, se lleva a cabo de manera similar. Se observaron señales características correspondientes a la incorporación de 1-buteno y se calculó la fracción de comonomero como fracción de 1-buteno en el polímero con respecto a todos los monómeros en el polímero:

55
$$f_{\text{Btotal}} = (B_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera aislada en las secuencias de EEBEE se cuantificó usando la integral de los sitios *B2 a 38,3 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

60
$$B = I_{*B2}$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera consecutiva en las secuencias de EEBBEE se cuantificó usando la integral del sitio $\alpha\text{B}2\text{B}2$ a 39,4 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

ES 2 785 685 T3

$$BB = 2 * I_{\alpha\beta B2B2}$$

5 La cantidad de 1-buteno incorporado de manera no consecutiva en las secuencias de EEBEBEE se cuantificó usando la integral del sitio $\beta\beta B2B2$ a 24,7 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

10 Debido a la superposición de los sitios $*B2$ y $*\beta B2B2$ de 1-buteno aislado (EEBEE) e incorporado de manera no consecutiva (EEBEBEE), respectivamente, la cantidad total de la incorporación de 1-buteno aislado se corrige basándose en la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente:

$$B = I_{*B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

15 El contenido total de 1-buteno se calculó basándose en la suma de 1-buteno aislado, incorporado de manera consecutiva y de manera no consecutiva:

$$B_{total} = B + BB + BEB$$

20 La fracción molar total de 1-buteno en el polímero entonces se calculó, a continuación, como:

$$f_B = (B_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

25 La cantidad de 1-hexeno incorporado de manera consecutiva en las secuencias de EEHHEE se cuantificó usando la integral del sitio $\alpha\alpha B4B4$ a 40,5 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$$

30 La cantidad de 1-hexeno incorporado de manera no consecutiva en las secuencias de EEHEEE se cuantificó usando la integral del sitio $\beta\beta B4B4$ a 24,7 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$HEH = 2 * I_{\beta\beta B4B4}$$

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

$$f_H = (H_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

Se calculó el porcentaje en moles de la incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$40 \quad B \text{ [% en moles]} = 100 * f_B$$

$$H \text{ [% en moles]} = 100 * f_H$$

45 Se calculó el porcentaje en peso de la incorporación de comonomero a partir de la fracción molar:

$$B \text{ [% en peso]} = 100 * (f_B * 56,11) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05))$$

$$H \text{ [% en peso]} = 100 * (f_H * 84,16) / ((f_B * 56,11) + (f_H * 84,16) + ((1 - (f_B + f_H)) * 28,05))$$

50 Referencias:

klimke06

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

55 parkinson07

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

pollard04

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

60 filip05

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

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., y Brown, S.P., Mag. Res. en Chem. 2007 45, S1, S198

castignolles09

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

busico01

Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443
busico97

Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251
zhou07

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

busico07

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

10 resconi00

Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253

Propiedades reológicas:

15 Mediciones de cizalla dinámica (mediciones de barrido de frecuencia)

La caracterización de las masas fusionadas de polímero mediante mediciones de cizalla dinámica cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Se realizaron las mediciones en un reómetro rotativo controlado por tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm. Las mediciones se realizaron en placas moldeadas por compresión usando una atmósfera de nitrógeno y estableciendo un esfuerzo dentro del régimen viscoelástico lineal. Se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria a 190 °C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0,01 y 628 rad/s y ajustando un espacio de 1,4 mm.

20 En un experimento de cizalla dinámica, se somete la sonda a una deformación homogénea con un esfuerzo de cizalla o tensión de cizalla variables sinusoidales (modo controlado por esfuerzo y tensión, respectivamente). En un experimento de esfuerzo controlado, se somete la sonda a un esfuerzo sinusoidal que se puede expresar mediante

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

30 Si el esfuerzo aplicado se encuentra dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante puede venir dada por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

35 donde σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y esfuerzo, respectivamente; ω es la frecuencia angular; δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre el esfuerzo aplicado y la respuesta de tensión); t es el tiempo.

De manera típica, los resultados de ensayo dinámico se expresan por medio de varias funciones reológicas diferentes, en concreto, el módulo de almacenamiento de cizalla, G' , el módulo de pérdida de cizalla, G'' , el módulo de cizalla complejo, G^* , la viscosidad de cizalla compleja, η^* , la viscosidad de cizalla dinámica, η' , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizalla compleja, η'' , y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, que se puede expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$45 \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (8)$$

55 De este modo, por ejemplo, se usa $\eta^{*0,01 \text{ rad/s}}$ ($\eta^{*0,01 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 0,01 rad/s y se usa $\eta^{*100 \text{ rad/s}}$ ($\eta^{*100 \text{ rad/s}}$) como abreviatura para la viscosidad compleja a la frecuencia de 100 rad/s. Los valores se determinan por medio de un procedimiento de interpolación de un punto individual, tal como se define en el soporte lógico Rheoplus. En las situaciones en las que no se logra, de manera experimental, el valor G^* dado, el valor se determina por medio de una extrapolación, usando el mismo procedimiento que antes. En ambos casos (interpolación o extrapolación), se aplicaron la opción de Rheoplus "Interpolar los valores y a los valores x del parámetro" y el "tipo de interpolación logarítmica".

La fluidificación por cizalla también se puede caracterizar usando la pendiente de fluidificación por cizalla. El índice de fluidificación por cizalla se determina usando las representaciones gráficas del logaritmo (base diez) de la viscosidad

dinámica frente al logaritmo (base diez) de la frecuencia. La pendiente es la diferencia en el log (viscosidad dinámica) a una frecuencia de 100 rad/s y el log (viscosidad dinámica) a una frecuencia de 0,01 rad/s dividido por 4. Estas representaciones gráficas son la salida típica de los experimentos de cizalla oscilatoria de ángulo pequeño (SAOS). En los copolímeros de etileno/propileno, la temperatura de ensayo de SAOS convencional es de 190 °C. La viscosidad del polímero se mide, de manera conveniente, en Pascales-segundo a velocidades de cizalla dentro de un intervalo de 0,01 a 628 rad/s y a 190 °C en una atmósfera de nitrógeno usando un espectrómetro mecánico dinámico Anton Paar MCR501, tal como se ha descrito anteriormente.

B) Ejemplos

Preparación de los ejemplos

Catalizador:

El catalizador usado en los Ejemplos IE1 + IE2 fue un catalizador de metalloceno con complejo de metalloceno bis(1-metil-3-n-butil ciclopentadienil)Zr(IV)Cl₂ (n.º de CAS 151840-68-5) soportado con el vehículo Albemarle ActivCat®.

Polimerización: Ejemplo 1: terpolímero bimodal de etileno de la invención con comonómeros de 1-buteno y 1-hexeno

La polimerización se realizó en una planta Borstar® que comprendía un reactor de bucle de polimerización previa, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, de modo que la suspensión del reactor de polimerización previa se retiraba de manera intermitente y se dirigía reactor de bucle, posteriormente, la suspensión se retiraba del reactor de bucle de manera intermitente mediante el uso de patas de sedimentación y se dirigía a un recipiente de vaporización instantánea operado a una temperatura de 50 °C y una presión de 300 kPa (3 bares) y, desde allí, el polímero se dirigía al reactor de fase gaseosa (GPR)

Las condiciones de polimerización se pueden observar en la Tabla 1:

Tabla 1:

| | Unidad | IE1 |
|---------------------------------|---------------------------------------|-------|
| Polimerización previa | | |
| Temperatura | [°C] | 50 |
| Presión | [kPa] | 5.255 |
| Alimentación de catalizador | [g/h] | 28 |
| Alimentación de C ₂ | [kg/h] | 2,0 |
| Alimentación de H ₂ | [g/h] | 0,1 |
| Alimentación de C ₄ | [kg/h] | 57,6 |
| Alimentación de C ₃ | [kg/h] | 57 |
| Antiestático Statesafe | ppm de alimentación de C ₃ | 9,8 |
| Reactor de bucle | | |
| Temperatura | [°C] | 85 |
| Presión | [kPa] | 5.217 |
| Concentración de C ₂ | [% en moles] | 3,8 |

(continuación)

| | Unidad | IE1 |
|---|----------------------|-------|
| Relación H ₂ /C ₂ | [mol/kmol] | 0,2 |
| Relación C ₄ /C ₂ | [mol/kmol] | 206 |
| Densidad de bucle | [kg/m ³] | 940 |
| MFR ₂ de bucle | [g/10 min] | 60 |
| GPR | | |
| Temperatura | [°C] | 75 |
| Presión | [kPa] | 2.000 |
| Concentración de etileno | [% en moles] | 39,7 |
| Relación H ₂ /C ₂ | [mol/kmol] | 0,2 |
| Relación C ₆ /C ₂ | [mol/kmol] | 41,7 |

La división de la producción (% de bucle/% de componentes de GPR) fue de 44/56. La cantidad del producto de polimerización previa se calculó con respecto a la cantidad del producto de bucle.

- 5 El polímero se mezcló con el 0,2 % en peso de Irganox B561. A continuación, este se sometió a formación de compuestos y se extruyó en una atmósfera de nitrógeno hasta dar pellas mediante el uso de una extrusora CIMP90 de tal manera que la SEI era de 230 kWh/kg y la temperatura de fusión de 250 °C

Tabla 2: Propiedades de la composición de polímero final:

| | Unidad | IE1 |
|--|----------------------|-------|
| MFR ₂ | [g/10 min] | 3,1 |
| Densidad | [kg/m ³] | 916 |
| Contenido de comonomero de C ₄ | [% en moles] | 0,5 |
| Contenido de comonomero de C ₆ | [% en moles] | 3,2 |
| MWD (Mw/Mn) | - | 4,6 |
| Relación de viscosidad | | 3,64 |
| Pendiente de SH | | -0,10 |
| Pendiente de SH: pendiente de fluidificación por cizalla | | |

10

Tabla 3: Calidades disponibles en el mercado comparables en los casos en los que se usan como Ejemplos comparativos:

| calidad | de | Tecnología | Densidad [kg/m ³] | MFR ₂ [g/10 min] | MWD | Relación de viscosidad | Pendiente de SH |
|--|-------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----|------------------------|-----------------|
| Eltex PF6130AA | Ineos | mLLDPE en C ₆ | 918 | 3,5 | 3,6 | 2,11 | -0,08 |
| Exceed 3518CB | Exxon | mLLDPE en C ₆ | 918 | 3,5 | 3,2 | 1,67 | -0,06 |
| m producido con catalizador de metalloceno LLD...baja densidad lineal | | | | | | | |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal que es un terpolímero de etileno y dos comonómeros diferentes seleccionados de alfa olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y que se produce con un catalizador de metaloceno,
en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal tiene
- 10 (a) un MFR₂ de 2,0-5,0 g/10 min (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg),
(b) una MWD (Mw/Mn) de 5 o menos
(c) una densidad de 915 a 930 kg/m³ (de acuerdo con la ISO 1183)
(d) una relación de la viscosidad compleja a una frecuencia de 0,01 rad/s respecto a la viscosidad compleja a una frecuencia de 100 rad/s medida a 190 °C (determinada con mediciones de barrido de frecuencia, tal como se describe en la parte experimental) de por encima de 2,5
15 (e) una pendiente de fluidificación por cizalla de la representación gráfica de log(viscosidad dinámica) frente a log(frecuencia) (determinada con mediciones de barrido de frecuencia a 190 °C, tal como se describe en la parte experimental) en el intervalo de -0,2 a -0,09
- y en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal comprende al menos
- 20 (i) un componente de polímero de etileno (A) que tiene un MFR₂ de al menos 50 g/10 min hasta 100 g (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg) y
(ii) un componente de polímero de etileno (B) que tiene un MFR₂ de 0,5 a 10,0 g/10 min (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg).
- 25 2. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono son 1-buteno y 1-hexeno.
- 30 3. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el terpolímero es bimodal o multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o al contenido de comonómero (% en moles) y en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B).
- 35 4. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad (% en moles) de comonómero inferior al componente de polímero de etileno (B), por tanto, la cantidad de comonómero en el componente de polímero de etileno (A) es del 0,1 al 2,5 % en moles.
- 40 5. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (A) es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono del componente de polímero de etileno (B) es 1-hexeno.
- 45 6. Terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el terpolímero es, además, bimodal o multimodal con respecto a una diferencia de densidad entre el componente de polímero de etileno (A) y el componente de polímero de etileno (B), por la que la densidad del componente de polímero de etileno (A) es superior a la densidad del componente de polímero de etileno (B); estando la densidad del componente de polímero de etileno (A) en el intervalo de 930 a 950 kg/m³.
- 50 7. Composición de polímero que comprende el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores y componentes de polímeros, aditivos y/o cargas adicionales opcionales.
- 55 8. Uso de un terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores o una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 7 en aplicaciones de película colada.
9. Película colada que comprende un terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores o una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 7.