

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 950**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 210/16</b>	(2006.01)
<b>C08F 4/6592</b>	(2006.01)
<b>C08F 2/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 2/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2015 PCT/IB2015/055989**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16027193**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2015 E 15750820 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3183276**

54 Título: **Copolímeros de etileno producidos con catalizador de sitio único**

30 Prioridad:

**19.08.2014 US 201462038971 P**

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

**23.10.2020**

73 Titular/es:

**NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.  
(100.0%)  
Avenue de la Gare 14  
1700 Fribourg, CH**

72 Inventor/es:

**GOYAL, SHIVENDRA;  
GILLON, BRONWYN y  
SALOMONS, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 788 950 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros de etileno producidos con catalizador de sitio único

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a copolímeros de etileno, composiciones de copolímeros y métodos de preparación y uso de los mismos.

10 **Antecedentes de la técnica**

Se pueden producir películas de envasado y bolsas/sacos de alta resistencia para diversas aplicaciones comerciales y de consumo a partir de diversos polímeros y sus mezclas. Dichas películas pueden fabricarse usando procesos de monocapa o coextrusión. Las resinas de polietileno hechas con diferentes catalizadores, tecnologías de fabricación y condiciones de operación proporcionan diferentes características moleculares y atributos de rendimiento. Las resinas de polietileno de uso común en la industria del envasado se caracterizan en términos generales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos tipos de resinas de polietileno y sus mezclas se usan comúnmente para fabricar películas flexibles, láminas y bolsas para diferentes necesidades y aplicaciones. En algunos casos, también pueden mezclarse polipropileno y/u otros materiales para modificar las características de uso final, por ejemplo, para aumentar la rigidez de las películas de saco de alta resistencia.

Algunas propiedades de rendimiento de las películas flexibles incluyen tenacidad de película (resistencia al impacto de dardos), resistencia al desgarro en dirección de máquina y transversal (MD y TD), rigidez de película (o módulo secante), resistencia a la tracción, resistencia a la perforación y sellabilidad (temperatura de inicio del sello y resistencia máxima de sello). La resistencia a deformación retardada es otro atributo de rendimiento útil para sacos/bolsas de alta resistencia y para el envasado de forma-llenado-sellado para diversas aplicaciones, por ejemplo, envasado de resinas, fertilizantes, algodón, sal, piedras, suministros de césped y jardín, aislamiento, materiales de construcción, cemento, comidas para mascotas, harina, semillas y piensos, etc. Además, los fabricantes de películas prefieren una buena capacidad de procesamiento de resina con una corriente y presiones de extrusión razonables, y una buena estabilidad de burbuja para lograr mayores rendimientos y productividad de planta. En operaciones automáticas de envasado, tales como envasado de forma-llenado-sellado, se desea mantener el contenido del envase sin demasiada deformación o arrugamiento, especialmente cuando el contenido del envase está más caliente que la película.

Por tanto, existe la necesidad de nuevas arquitecturas de copolímeros de etileno que puedan proporcionar una resistencia a deformación retardada mejorada y una alta tenacidad y un buen equilibrio de rigidez de la película y procesabilidad en estructuras de película monocapa y multicapa.

Existe la necesidad de copolímeros de etileno catalizados en sitio único que tengan propiedades de alta tenacidad de película que sean relativamente fáciles de procesar o convertir en producto acabado. Además, existe la necesidad de un copolímero de etileno que exhiba alta resistencia a deformación retardada y buena procesabilidad. Aunque no desea quedar unidos a ninguna teoría, un comportamiento uniforme de fusión/congelación de un copolímero de etileno (mostrado por un solo pico en el calorímetro diferencial de barrido, DSC, medición) puede ayudar en la cocrystalización de moléculas de polímero de diferentes tamaños sin mucha segregación, mejorando así la resistencia a deformación retardada de las películas. Por tanto, existe la necesidad de un copolímero de etileno que tenga un comportamiento de fusión uniforme, es decir, exhiba un solo pico en una medición de calorímetro diferencial de barrido (DSC).

50 **Divulgación de la invención**

Se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de más de 2, siempre que cuando M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonomeros normal a plana, d) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70 y e) un solo pico en una medición de DSC.

También se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, d) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70, y e) un solo pico en una medición de DSC.

También se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de más de 3, d) una distribución de comonomeros normal a plana, e) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70, y f) un solo pico en una medición de DSC.

También se proporcionan copolímeros de etileno como se describe en este documento hechos de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C<sub>3-12</sub> en un proceso continuo de polimerización.

- 5 También se proporcionan composiciones de polímero que comprenden los copolímeros de etileno descritos en este documento. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno y las composiciones de polímero pueden mezclarse con un LDPE de alta presión, un LLDPE, un HDPE, un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), o un polietileno de ultra baja densidad (ULDPE).
- 10 También se proporcionan películas, películas monocapa y multicapa, que comprende los copolímeros de etileno descritos en este documento y/o composiciones de polímero hechas a partir de los mismos.

También se proporcionan artículos de plástico, incluyendo artículos de envasado, que comprende los copolímeros de etileno descritos en este documento y/o composiciones de polímero hechas a partir de los mismos.

15

#### Breve descripción de los dibujos

- Figura 1: Mediciones de perfil de DSC para DOWLEX™ 2045G  
 Figura 2: Mediciones de perfil de DSC para SCLAIR® FP120-C  
 20 Figura 3: Mediciones de perfil de DSC para EJ1  
 Figura 4: Mediciones de perfil de DSC para EJ2  
 Figura 5: Mediciones de perfil de DSC para EJ3  
 Figura 6: Mediciones de perfil de DSC para EJ4

#### 25 Mejor modo de llevar a cabo la invención

Por tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas, que la presente invención desea obtener. Como mínimo, y no en un intento de limitar la  
 30 aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento tiene la intención de  
 40 incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre, y que incluyen, el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10; es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Puesto que los intervalos numéricos divulgados son continuos, pueden incluir todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo. A menos que se indique expresamente lo contrario, los diversos intervalos numéricos especificados en la presente  
 45 solicitud son aproximaciones.

Todos los intervalos de composición expresados en este documento están limitados en total a y no exceden de 100 por ciento (porcentaje en volumen o porcentaje en peso) en la práctica. Cuando están presentes en la composición múltiples componentes, la suma de las máximas cantidades de cada componente puede superar el 100 por ciento,  
 50 entendiéndose que, y como los expertos en la materia comprenderán fácilmente, que las cantidades de los componentes realmente utilizadas se ajustarán al máximo del 100 por ciento.

Algunas resinas de polietileno (LLDPE y MDPE) conocidas para el envasado de películas tienen un equilibrio insatisfactorio de tenacidad de película, rigidez, procesabilidad y resistencia a deformación retardada. Se han  
 55 realizado varios intentos para mejorar el equilibrio de rigidez/tenacidad de las películas de tales resinas y/o mejorar la capacidad de procesamiento eligiendo diferentes resinas de polietileno y sus mezclas. Por ejemplo, elegir un polietileno de mayor densidad o mezclar LLDPE con HDPE aumenta la rigidez de película, pero sus características de tenacidad y capacidad de sellado están comprometidas. Elegir una resina de polietileno de baja densidad mejora la tenacidad de película, pero tales películas tienen menor rigidez, resistencia a deformación retardada y resistencia  
 60 a la tracción. Las resinas LLDPE/MDPE de distribución de peso molecular reducido catalizadas por metaloceno pueden proporcionar una alta tenacidad de película (resistencia al impacto de dardo) y rigidez de película, pero carecen de resistencia al desgarro y procesabilidad. Por otro lado, las resinas LLDPE catalizadas por Ziegler-Natta (ZN) pueden proporcionar una procesabilidad mejorada y una buena rigidez de la película, pero exhiben una tenacidad de película menor en comparación con las resinas catalizadas por metaloceno de índice de fluidez y  
 65 densidad relativamente similares. Ha habido otros intentos en el pasado de emplear sistemas de catalizador doble para mejorar el equilibrio de tenacidad/rigidez y la capacidad de procesamiento de la resina mediante el desarrollo

de diferentes arquitecturas moleculares de polietileno. Sin embargo, tales resinas exhiben un rendimiento de deformación retardada insatisfactorio en operaciones de campo.

5 En el presente documento se proporcionan copolímeros de etileno y composiciones de polímero hechas a partir de los mismos, que demuestran una mejor resistencia a deformación retardada y una alta tenacidad y un buen equilibrio de rigidez de la película y procesabilidad. También se describen las condiciones del proceso de polimerización y catalizadores utilizados para hacer estas composiciones.

10 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento se preparan usando un catalizador de polimerización que no es un catalizador Ziegler Natta. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento se preparan usando un catalizador de polimerización que contiene menos de 50 %, o menos de 25 %, o menos de 10 % o menos de 5 %, o menos de 1 % de un catalizador tipo Zeigler Natta. En otras realizaciones, los copolímeros de etileno se preparan usando un catalizador de sitio único. En otras realizaciones, los copolímeros de etileno se preparan usando un catalizador de metaloceno.

15 Se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de más de 2, siempre que cuando M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonómeros normal a plana, d) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70, y e) un solo pico en una medición de DSC.

20 También se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, y d) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70 y el copolímero de etileno también tiene un solo pico en una medición de DSC.

30 También se proporciona un copolímero de etileno que tiene a) una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>, b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa, c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> de más de 3, d) una distribución de comonómeros normal a plana, y e) un CDBI<sub>50</sub> de más de 70. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno también tiene un solo pico en una medición de DSC. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno tiene más de un solo pico en una medición de DSC.

35 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen un índice de fluidez, I<sub>2</sub>, de aproximadamente 0,4 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min, o de aproximadamente 0,4 g/10 min a aproximadamente 5 g/10 min, o de aproximadamente 0,5 g/10 min a aproximadamente 2 g/10 min, o de aproximadamente 5 g/10 min a aproximadamente 10 g/10 min.

40 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,930 g/cm<sup>3</sup>, o de aproximadamente 0,919 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,927 g/cm<sup>3</sup>. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen una densidad de aproximadamente 0,918 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,925 g/cm<sup>3</sup>, o de aproximadamente 0,925 g/cm<sup>3</sup> a aproximadamente 0,935 g/cm<sup>3</sup>.

45 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen un valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub> (a 190 °C) de menos de 35 Pa. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen un valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub> (a 190 °C) de menos de 30 Pa.

50 En algunas realizaciones, M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 2,0 y aproximadamente 2,5, o es de aproximadamente 2,5 y aproximadamente 2,8, o es de aproximadamente 2,5 y aproximadamente 3, o es de aproximadamente 2,1 y aproximadamente 2,8.

55 En algunas realizaciones, cuando M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, el copolímero o composición de etileno exhibe una distribución inversa de comonómeros, o exhibe una distribución normal de comonómeros, o exhibe una distribución plana de comonómeros.

60 En algunas realizaciones, cuando M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, el copolímero o composición de etileno exhibe una distribución de comonómeros plana a inversa.

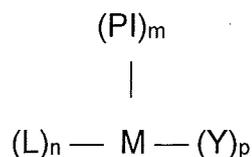
65 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 5,5. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 4,5. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 3,8.

- 5 En otras realizaciones,  $M_z/M_w$  del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de 3 a aproximadamente 6, o de 3 a aproximadamente 5, o de 3 a aproximadamente 4, o de 3 a aproximadamente 3,5, y tiene una distribución de comonómeros del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir de los mismos, que es normal a plana.
- Los copolímeros de etileno pueden tener un perfil unimodal, unimodal amplio, bimodal o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.
- 10 Como se usa en este documento, "unimodal" significa que no hay más de un pico distinguible en la curva de GPC medido según el método de ASTM D6474-99. Unimodal incluye un pico en la curva de GPC, donde solo hay un pico. Unimodal también incluye curvas de GPC que contienen hombros o picos enterrados, que no pueden separarse fácilmente, o desconvolucionarse en picos únicos bien definidos. Las curvas bimodales de GPC comprenden curvas en que hay un extremo local entre picos, y los picos se pueden separar o desconvolucionar. Relativamente, el
- 15 término "bimodal" indica la presencia de dos máximos (que pueden ser iguales o pueden tener un máximo local y un máximo global) en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99. El término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos (nuevamente, estos máximos probablemente tienen un único máximo global, pero podría haber más de un pico igual) en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99.
- 20 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil unimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.
- En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil unimodal con un hombro o pico enterrado en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.
- 25 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil bimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99,
- 30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.
- El número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono, se mide en relación con las fracciones de copolímero de diferentes pesos moleculares. Cuando se representa en un gráfico de escala semilogarítmica, la línea inclinada (desde fracciones de bajo peso molecular a fracciones de alto peso molecular en el eje x horizontal logarítmico y el número de ramificaciones de cadena corta en el eje vertical y) es la distribución de ramificación de
- 35 cadena corta determinada por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para las diferentes fracciones de peso molecular. Para una línea inclinada hacia arriba, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación del comonómero está "invertida". Para una línea inclinada hacia abajo, el número de ramificaciones de cadena corta disminuye con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación de comonómero es "normal". Para una línea plana, el número de ramificaciones de cadena corta permanece relativamente constante con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación del comonómero es "plana". Puede ser difícil determinar la
- 40 distribución de ramificación de cadena corta con precisión por FTIR para pesos moleculares más bajos que  $M_n$  y para pesos moleculares superiores a  $M_w$  debido a la baja concentración de cadenas de polímero en la solución. En esta divulgación, distribución plana de comonómero significa que el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono determinado en  $M_n$  y en  $M_w$  están dentro de 5 % el uno del otro.
- 45 La expresión "incorporación de comonómero inversa" también significa que en la desconvolución de los perfiles de datos GPC-FTIR (o TREF), utilizando segmentos de distribución de peso molecular de no menos de 10.000 Da, hay uno o más componentes de mayor peso molecular que tienen una mayor incorporación de comonómero que la incorporación de comonómero en uno o más segmentos de menor peso molecular.
- 50 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno y/o las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos tienen un CDBI<sub>50</sub> mayor de 60. En algunas realizaciones, CDBI<sub>50</sub> es de aproximadamente 60 a aproximadamente 98, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 98, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 95. En otras realizaciones, CDBI<sub>50</sub> es de aproximadamente 65 a aproximadamente 95. En otras
- 55 realizaciones, CDBI<sub>50</sub> es mayor de 70.
- 60 Los polímeros descritos en este documento tienen un solo pico en la medición de DSC cuando se mide usando ASTM D3418-12. Este método incluye calentamiento, recocido, enfriamiento y recalentamiento para retirar tensiones residuales en la muestra. Como se usa en este documento, "un solo pico" significa que no hay más de un pico distinguible en el perfil de DSC (según se determina usando la medición de DSC a una velocidad de rampa de 10 °C/min). Un solo pico incluye un pico en la curva de DSC, donde solo hay un pico. El único pico también incluye curvas de fusión de DSC que contienen hombros que no pueden separarse fácilmente o desconvolucionarse en
- 65

picos únicos bien definidos. Las Figuras 1 y 2 (ejemplos comparativos) ilustran más de un pico representativo en los perfiles de DSC. En estas figuras, hay uno o más extremos locales entre los picos, y los picos se pueden separar o desconvolucionar. A menudo, un perfil de DSC con más de un pico se caracteriza por tener un componente identificable de bajo punto de fusión y un componente identificable de alto punto de fusión. Por el contrario, las Figuras 3, 4, 5 y 6 (ejemplos inventivos) ilustran picos únicos representativos en los perfiles de DSC. Estos ejemplos incluyen un solo pico. Aunque no se incluye una cifra específica, también se contemplan realizaciones de los polímeros descritos en este documento que tienen un pico bimodal o multimodal en la medición de DSC cuando se mide usando ASTM D3418-12 y los métodos descritos en este documento.

En algunas realizaciones, se proporcionan copolímeros de etileno hechos de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C<sub>3-12</sub>, o uno o más comonómeros de alfa olefina C<sub>4-10</sub>, en un proceso de polimerización que usa al menos un catalizador de sitio único.

En una realización, el catalizador de sitio único se selecciona de un catalizador de fórmula:



en donde M es un metal del grupo 4;

PI es un ligando de fosfinimina;

L es un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que consiste en un ligando de tipo ciclopentadienilo;

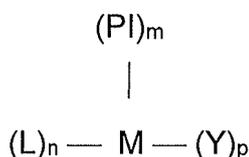
Y es un ligando activable;

m es 1 o 2;

n es 0 o 1; y

p es un número entero y la suma de m + n + p es igual al estado de valencia de M.

En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno se preparan en presencia de un catalizador de fosfinimina de fórmula:



en donde M es un metal del grupo 4, por ejemplo un metal seleccionado del grupo Ti, Zr, y Hf, (en una realización, M es Ti); PI es un ligando de fosfinimina; L es un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que consiste en un ligando de tipo ciclopentadienilo; Y es un ligando activable; m es 1 o 2; n es 0 o 1; y p es un número entero y la suma de m + n + p es igual al estado de valencia de M.

El ligando de fosfinimina tiene la fórmula ((R<sup>21</sup>)<sub>3</sub>P=N)- en donde cada R<sup>21</sup> se selecciona independientemente de radicales alquilo C<sub>3-6</sub>. Por ejemplo, R<sup>21</sup> es un radical t-butilo.

L es un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y está unido al átomo de metal a través de enlaces η<sup>5</sup> y dicho ligando no está sustituido o está completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de radicales hidrocarbilo C<sub>1-10</sub> cuyos sustituyentes hidrocarbilo no están sustituidos o están sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de un átomo de halógeno y un radical alquilo C<sub>1-8</sub>; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C<sub>1-8</sub>; un radical arilo o ariloxi C<sub>6-10</sub>; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C<sub>1-8</sub>; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos veces radicales alquilo C<sub>1-8</sub>; radicales sililo de fórmula -Si-(R)<sub>3</sub> en donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C<sub>1-8</sub>, y radicales arilo o ariloxi C<sub>6-10</sub>; y radicales germanilo de fórmula Ge-(R)<sub>3</sub> en donde R es como se definió anteriormente. Por ejemplo, el ligando de tipo ciclopentadienilo se selecciona de un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo.

Y se selecciona de un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C<sub>1-10</sub>; un radical alcoxi C<sub>1-10</sub>; un radical óxido de arilo C<sub>5-10</sub>; cada uno de los cuales de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de un átomo de halógeno; un radical alquilo C<sub>1-8</sub>; un radical alcoxi C<sub>1-8</sub>; un radical arilo o ariloxi C<sub>6-10</sub>; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C<sub>1-8</sub>; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con

hasta dos radicales alquilo C<sub>1-8</sub>. Por ejemplo, Y se selecciona de un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo C<sub>1-4</sub>.

5 En algunas realizaciones, Los catalizadores utilizados para preparar los polímeros pueden activarse con un cocatalizador seleccionado entre:

10 un compuesto de aluminóxano de fórmula R<sup>12</sup><sub>2</sub>AlO(R<sup>12</sup>AlO)<sub>m</sub>AlR<sup>12</sup><sub>2</sub> en donde cada R<sup>12</sup> se selecciona independientemente de radicales hidrocarbilo C<sub>1-20</sub> y m es de 3 a 50, y opcionalmente un fenol impedido para proporcionar una relación molar Al:fenol impedido de 2:1 a 5:1 si está presente el fenol impedido;  
10 un activador iónico que se puede seleccionar de:

15 compuestos de fórmula [R<sup>13</sup>]<sup>+</sup>[B(R<sup>14</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> en donde B es un átomo de boro, R<sup>13</sup> es un catión aromático cíclico C<sub>5-7</sub> o un catión trifenilmetilo y cada R<sup>14</sup> se selecciona independientemente de radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con 3 a 5 sustituyentes seleccionados de un átomo de flúor; una radical alquilo C<sub>1-4</sub> que está sin sustituir o está sustituido con un átomo de flúor; un radical alcoxi C<sub>1-4</sub> que está sin sustituir o está sustituido con un átomo de flúor;

y un radical sililo de fórmula -Si-(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>; en donde cada R<sup>15</sup> se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C<sub>1-4</sub>; y

20 compuestos de fórmula [(R<sup>18</sup>)<sub>t</sub>ZH]<sup>+</sup>[B(R<sup>14</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R<sup>18</sup> se selecciona de radicales alquilo C<sub>1-8</sub>, un radical fenilo que está sin sustituir o está sustituido con hasta tres radicales alquilo C<sub>1-4</sub>; o un R<sup>18</sup> tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R<sup>14</sup> es como se definió anteriormente; y  
compuestos de fórmula B(R<sup>14</sup>)<sub>3</sub> en donde R<sup>14</sup> es como se definió anteriormente; y mezclas de los mismos.

25 Se pueden usar un aluminóxano (cocatalizador) y el activador iónico (cocatalizador) por separado (por ejemplo, MAO en el primer o segundo reactor y activador iónico en el segundo o primer reactor, o MAO en ambos reactores o activador iónico en ambos reactores) o juntos (por ejemplo, un cocatalizador mixto: MAO y activadores iónicos en el mismo reactor (es decir, el primer y segundo reactor)). En una realización, en el primer reactor (por ejemplo, el reactor frío), el cocatalizador podría comprender predominantemente (por ejemplo, > 50 % en peso del cocatalizador) un cocatalizador de aluminóxano. El cocatalizador en el reactor frío también puede comprender una cantidad menor (por ejemplo, <50 % en peso del cocatalizador) de un activador iónico como se describió anteriormente. En esta  
30 realización, en el segundo reactor (por ejemplo, el reactor caliente), el activador puede comprender una cantidad predominante (por ejemplo, > 50 % en peso del cocatalizador) de un activador iónico. El cocatalizador en el reactor caliente también puede comprender una cantidad menor (por ejemplo, <50 % en peso del cocatalizador) de un cocatalizador (activador) basado en aluminio mencionado anteriormente. En la segunda realización, los  
35 cocatalizadores podrían ser lo contrario de lo anterior (por ejemplo, activador iónico predominantemente en el primer reactor y cocatalizador basado en aluminio predominantemente en el segundo reactor). En otra realización, el cocatalizador podría comprender predominantemente un cocatalizador de aluminóxano en ambos reactores (por ejemplo, el primer y el segundo reactores). El cocatalizador en ambos reactores también puede comprender una  
40 cantidad menor (por ejemplo, <50 % en peso del cocatalizador) de un activador iónico como se describió anteriormente.

45 En una realización, se proporciona un copolímero de etileno hecho de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C<sub>3-12</sub> en un proceso continuo de polimerización. En otra realización, el copolímero de etileno está hecho de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C<sub>4-10</sub> en un proceso continuo de polimerización. En algunas realizaciones, el proceso de polimerización en solución continuo comprende al menos dos reactores de polimerización.

50 En algunas realizaciones, el proceso de polimerización en solución continuo comprende un primer reactor de polimerización en tanque agitado que tiene una temperatura media del reactor de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 140 °C, y, un segundo reactor de tanque agitado que tiene una temperatura media de al menos aproximadamente 20 °C mayor que la temperatura media del reactor del primer reactor.

55 En algunas realizaciones, el primer reactor de polimerización de tanque agitado tiene una temperatura media del reactor de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 138 °C, o el primer reactor de polimerización de tanque agitado tiene una temperatura media del reactor de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 137 °C.

En algunas realizaciones, al menos uno de los reactores contiene un catalizador de sitio único.

60 En algunas realizaciones, el catalizador de sitio único está presente en el primer tanque agitado.

65 Los procesos en solución para la (co)polimerización de etileno se conocen bien en la técnica. Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo, un hidrocarburo C<sub>5-12</sub> que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada y sus mezclas. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible comercialmente es "Isopar E" (disolvente alifático C<sub>5-12</sub>, ExxonMobil Chemical Company).

Los procesos de polimerización en solución pueden usar dos o más reactores de polimerización. El primer reactor de polimerización puede funcionar a una temperatura más baja ("reactor frío") usando un "catalizador de fosfinimina" descrito anteriormente. En una realización, la temperatura de polimerización en el primer reactor es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C y se opera el reactor caliente, por ejemplo, a una temperatura mayor (a aproximadamente 220 °C). En otra realización, el proceso de reacción es un "proceso de media presión", que significa que la presión en cada reactor puede ser hasta aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa), o de aproximadamente 2.000 psi a aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 14.000 a aproximadamente 22.000 kPa). En otras realizaciones, la presión puede ser aproximadamente 725 psi a aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 5.000 kPa a 22.000 kPa).

Los monómeros adecuados para copolimerización con etileno incluyen mono y diolefinas C<sub>3-20</sub>. Los comonómeros a modo de ejemplo incluyen alfa olefinas C<sub>3-12</sub> que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo C<sub>1-6</sub>, monómeros aromáticos vinilo C<sub>5-12</sub> que están sin sustituir o están sustituidos con hasta dos sustituyentes seleccionados de radicales alquilo C<sub>1-4</sub>, diolefinas C<sub>4-12</sub> de cadena lineal o cíclica que están sin sustituir o están sustituidas por un radical alquilo C<sub>1-4</sub>. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales alfa olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metilestireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno y similares (por ejemplo, 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, los copolímeros de etileno pueden comprender no menos de aproximadamente 70, o no menos de aproximadamente 75 % en peso de etileno y el resto de uno o más alfa olefinas C<sub>4-10</sub>. En algunas realizaciones, las alfa olefinas C<sub>4-10</sub> se seleccionan de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, la alfa olefina C<sub>4-10</sub> puede estar presente en una cantidad inferior a 30 % en peso, o inferior a 20 % en peso.

En algunas realizaciones, las composiciones de copolímero o polímero descritas en este documento pueden ser, copolímeros y terpolímeros de etileno, alfa olefinas C<sub>3-10</sub>, y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. Generalmente, dichos polímeros contendrán de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso de etileno, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 95 % en peso de etileno y correspondientemente de 30 a 1 % en peso o de 30 a 5 % en peso de una mezcla de comonómeros de alfa olefinas o dienos C<sub>3-10</sub>. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales dienos son uno o más de dicitropentadieno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno.

Los monómeros pueden disolverse/dispersarse en el disolvente antes alimentarse al primer reactor (o para monómeros gaseosos, el monómero puede alimentarse al reactor para que se disuelva en la mezcla de reacción). Antes de mezclar, el solvente y los monómeros generalmente se purifican para eliminar posibles venenos del catalizador tales como agua, oxígeno o impurezas metálicas. La purificación de la materia prima sigue prácticas estándar en la técnica, por ejemplo tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de retirada de oxígeno, se utilizan para la purificación de monómeros. El propio disolvente (por ejemplo, metil pentano, ciclohexano, hexano o tolueno) también pueden tratarse de manera similar.

La materia prima se puede calentar o enfriar antes de alimentarse al primer reactor. Monómeros y disolventes adicionales, que opcionalmente se pueden calentar o enfriar, se puede agregar al segundo reactor.

Los componentes del catalizador pueden mezclarse previamente en el disolvente para la reacción o alimentarse como corrientes separadas a cada reactor. En algunos casos, la premezcla puede ser deseable para proporcionar un tiempo de reacción para los componentes del catalizador antes de entrar en la reacción. Tal técnica de "mezcla en línea" se conoce en la técnica.

El tiempo de residencia en cada reactor dependerá del diseño y la capacidad del reactor. Los reactores pueden operar en condiciones para lograr una mezcla completa de los reactivos. En algunas realizaciones, la reacción puede llevarse a cabo usando dos reactores en serie o en paralelo. De aproximadamente 20 a aproximadamente 60 % en peso del polímero final se polimeriza en el primer reactor, polimerizándose el resto en el segundo reactor. Al abandonar el sistema del reactor, los componentes no reactivos pueden retirarse y el polímero resultante puede acabarse de manera convencional.

En algunas realizaciones, el primer reactor de polimerización tiene un volumen menor que el segundo reactor de polimerización. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno producidos en estas condiciones tienen una combinación de propiedades deseables. Por ejemplo, los copolímeros de etileno de tipo etileno-octeno ilustrados en los siguientes ejemplos tienen una excelente resistencia al impacto de dardo y resistencia a la perforación, (que están normalmente asociadas a copolímeros de etileno preparados usando catalizadores de metaloceno) y exhiben una buena procesabilidad (a menudo asociada a copolímeros de etileno producidos usando catalizadores Ziegler Natta convencionales). Además, los copolímeros de etileno ilustrados en los siguientes ejemplos tienen comportamientos de fusión homogéneo que exhibe un único pico de fusión en los perfiles de DSC. En algunas realizaciones que muestran esta combinación de propiedades deseables en los copolímeros de etileno finales, el

primer reactor en el proceso de solución se operó por debajo de 140 °C. La Tabla 1 proporciona las condiciones de reacción incluyendo las temperaturas medias del reactor 1 para los cuatro ejemplos de copolímeros de la invención.

5 En algunas realizaciones, las composiciones de polímero que comprenden los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen una insaturación total media por cadena de aproximadamente 0,2 a menos de aproximadamente 2, según se determina mediante análisis FTIR.

10 También se proporcionan composiciones de polímero que comprenden los copolímeros de etileno descritos anteriormente en este documento. Las composiciones de polímero pueden comprender además aditivos, colorantes, agentes antienviejecimiento, antioxidantes, adyuvantes de proceso de polímeros y similares conocidos comúnmente en la técnica. En algunas realizaciones, también se pueden usar aditivos termoplásticos. Estos aditivos se pueden agregar durante el proceso de polimerización o durante el proceso de extrusión utilizado para crear la resina polimérica. En otras realizaciones, los aditivos pueden introducirse usando una mezcla seca o durante una mezcla caliente o un proceso de extrusión de fusión comúnmente conocido en la técnica.

15 También se proporcionan composiciones de polímero que comprenden una mezcla de los copolímeros descritos en este documento mezclados con otro polietileno de baja densidad y alta presión (LDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o un polietileno de muy baja densidad (ULDPE) o un polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) y similar. Los expertos en la materia reconocerán que el tipo de mezcla que se necesita depende de la aplicación o producto específico para el que se usará la mezcla. Cuando se usa en tales composiciones mezcladas, los copolímeros descritos en este documento pueden comprender de aproximadamente 1 % a aproximadamente 99 % en peso de la composición de polímero, o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % o de aproximadamente 1 % a aproximadamente 25 %, o de aproximadamente 10 % a aproximadamente 90 %, o de aproximadamente 15 % a aproximadamente 95 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 95 %. El resto de estas composiciones comprende uno o más polímeros adicionales, por ejemplo, poli- $\alpha$ -olefinas tales como polietileno o polipropileno, y opcionalmente aditivos como se describió anteriormente en este documento.

20 También se proporcionan películas que comprenden las composiciones de copolímero o polímero descritas en este documento. En una realización, la película es una película monocapa. En otra realización, la película es una película multicapa.

25 El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de película plástica. El proceso emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el plástico fundido y lo fuerza a través de una matriz anular. Las temperaturas de extrusión pueden variar de aproximadamente 330 °F (165 °C) a aproximadamente 500 °F (260 °C), o de aproximadamente 350 °F (175 °C) a aproximadamente 460 °F (240 °C).

30 La película que comprende copolímero de etileno se extrae del troquel y se forma en forma de tubo y finalmente se pasa a través de un par de rodillos de arrastre o de presión. Luego se introduce aire comprimido interno desde un mandril, lo que hace que el diámetro del tubo aumente formando una "burbuja" del tamaño deseado. Por tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, a saber, en la dirección transversal, mediante el uso de aire forzado que "expulsa" el diámetro de la burbuja y en la dirección longitudinal de la burbuja, mediante la acción de un elemento sinuoso que tira de la burbuja a través de la maquinaria. También se introduce aire externo alrededor de la circunferencia de la burbuja para enfriar la masa fundida a medida que sale del troquel. El ancho de la película varía al introducir más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de tracción o del rodillo de presión para controlar la velocidad de estiramiento.

35 Luego, la burbuja se colapsa inmediatamente después de pasar a través de los rollos de extracción o pellizco. La película enfriada puede procesarse luego mediante corte o sellado para producir varios productos de consumo. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, generalmente, los expertos en la técnica de fabricación de películas sopladas creen que las propiedades físicas de las películas terminadas están influenciadas tanto por la estructura molecular del copolímero de etileno como por las condiciones de procesamiento. Por ejemplo, se cree que las condiciones de procesamiento influyen en el grado de orientación molecular tanto en la dirección de máquina como en la dirección transversal o cruzada.

40 Un equilibrio de orientación molecular en dirección de máquina ("MD") y dirección transversal ("TD"-que es perpendicular a MD) generalmente se considera deseable para las películas asociadas a algunas realizaciones de la invención. Por ejemplo, la resistencia al impacto de dardo, las propiedades de desgarro en dirección de máquina y dirección transversal, pueden verse afectadas.

45 Por tanto, se reconoce que estas fuerzas de estiramiento en la burbuja pueden afectar las propiedades físicas de la película terminada. En particular, se sabe que la relación de soplado (es decir, la relación del diámetro de la burbuja soplada al diámetro del troquel anular) puede tener un efecto significativo en la resistencia al impacto de dardo y la resistencia al desgarro de la película acabada.

La descripción anterior se refiere a la preparación de películas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse mediante 1) un proceso de coextrusión que permite la introducción de más de una corriente de polímero fundido en una matriz anular que da como resultado una membrana de película multicapa o 2) un proceso de laminación en donde las capas de película se laminan juntas.

5 En algunas realizaciones de la invención, las películas se preparan usando el proceso de película soplada descrito anteriormente.

10 Un proceso alternativo es el llamado proceso de película colada, en donde el copolímero de etileno o las composiciones de polímero hechas a partir del mismo, se funden en una extrusora, luego se fuerzan a través de un troquel lineal cortado, "colándose" así una delgada película plana. La temperatura de extrusión para la película colada puede ser algo más alta que la utilizada en el proceso de película soplada, con temperaturas de funcionamiento que varían de aproximadamente 400 °F (205 °C) a aproximadamente 550 °F (290 °C). La película colada puede enfriarse (o inactivarse) más rápidamente que la película soplada.

15 La descripción anterior se refiere a la preparación de películas coladas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse mediante 1) un proceso de coextrusión que permite la introducción de más de una corriente de polímero fundido en un troquel de hendidura lineal que da como resultado una membrana de película multicapa o 2) un proceso de laminación en el que las capas de película se laminan juntas.

20 En algunas realizaciones, las películas se preparan mediante un proceso de película colada. En otras realizaciones, las películas se preparan utilizando los procesos de película soplada. En algunas realizaciones, las películas se preparan usando un proceso de soplado de película de doble burbuja. En algunas realizaciones, las películas se preparan usando un proceso de película estirable biaxial. En algunas realizaciones, las películas se preparan usando un proceso de película retráctil. En algunas realizaciones, se preparan películas multicapa en donde la estructura de la película contiene una o más capas que comprenden una o más de las composiciones de copolímero de etileno descritas anteriormente.

30 También se proporcionan artículos de envasado tales como bolsas, bolsitas, cartones, contenedores, recipientes, y similares, que comprende los copolímeros de etileno descritos en este documento o composiciones de polímeros hechas a partir de los mismos. En algunas realizaciones, los artículos de envasado incluyen películas multicapa que comprenden los copolímeros descritos en este documento como la capa sellante y/o una capa que mejora la tenacidad. En algunas realizaciones, cuando los copolímeros se usan en la capa de piel, proporcionan buenas características de adherencia en caliente y sellabilidad, así como tenacidad mejorada de película. En algunas realizaciones, cuando los copolímeros se usan en cualquiera de las capas centrales de una película multicapa, proporcionan una mayor resistencia de película y resistencia a la perforación.

40 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento y las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos proporcionan una resistencia a deformación retardada mejorada y una buena procesabilidad de la resina en películas, por ejemplo, en una película monocapa.

45 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento y las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos proporcionan una tenacidad y resistencia a deformación retardada mejoradas en películas, por ejemplo, en una película monocapa.

En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento y las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos proporcionan una tenacidad y resistencia a deformación retardada mejoradas en películas, por ejemplo, en una película monocapa, o por ejemplo en estructuras de película multicapa.

50 En algunas realizaciones, los artículos de envasado son películas multicapa que comprenden los copolímeros o composiciones de polímero descritos en este documento como componente de un concentrado de capa de unión.

55 En algunas realizaciones, los artículos de envasado incluyen películas o láminas multicapa que comprenden los copolímeros o composiciones de polímero descritos en este documento para su uso en envases termoformados para su uso en diferentes aplicaciones de envasado tales como aplicaciones de envasado de alimentos.

60 En algunas realizaciones, los artículos de envasado incluyen películas o láminas multicapa que comprenden los copolímeros o composiciones de polímero descritos en este documento para su uso en el envasado retráctil biaxial para su uso en diferentes aplicaciones de envasado, incluido el encogimiento por colación.

En algunas realizaciones, los copolímeros o composiciones de polímero descritos en este documento mezclados con otros polímeros y copolímeros de etileno tales como LDPE de alta presión, HDPE, LLDPE y similares pueden usarse en una o más capas de las películas o láminas multicapa.

65 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento y las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos pueden usarse para hacer artículos de plástico, incluyendo piezas moldeadas por

soplado (tales como tanques, tambores y recipientes); mercancías extruidas (tales como perfiles o mangueras); y mercancías moldeados por inyección tales como recipientes de alimentos. En algunas realizaciones, los artículos de plástico comprenden de 5 a 100 % en peso de las composiciones de polímero descritas en este documento.

- 5 La presente invención se describirá adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso. Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de la invención y no pretenden ser limitativos.

### Ejemplos

- 10 Las composiciones de copolímero de etileno se produjeron con un catalizador de sitio único en un proceso en solución de reactor doble usando monómero de etileno y octeno como comonómero.

- 15 Las propiedades de la composición de polímero (resina y características moleculares) y las propiedades de película se midieron usando los métodos de ensayo que se describen a continuación.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ) según ASTM D792.

- 20 El índice de fluidez (MI),  $I_2$ , en g/10 min se determinó en un plastómetro Tinius Olsen (modelo MP993) según el procedimiento A de ASTM D1238 (operación manual) a 190 °C con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fluidez,  $I_{10}$ , en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos. El índice de fluidez,  $I_6$ , en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 6,48 kilogramos. El índice de fluidez de carga alta,  $I_{21}$ , en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos. La relación de índice de fluidez (MFR, también denominada a veces índice de fusión) es  $I_{21}/I_2$ . El exponente de tensión (S.Ex.) es  $\log(I_6/I_2) / \log(6480 / 2160)$ .

- 30 El comportamiento de fusión, incluido punto de fusión máximo ( $T_m$ ), el número de picos y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros se determinan utilizando un analizador térmico DSC Q1000 de TA Instrument a una velocidad de 10 °C/min conforme con ASTM D3418-12. En una medición de DSC, se aplica un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 200 °C a los polímeros para minimizar el historial termomecánico asociado a ellos. El punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad están determinados por la temperatura de pico primaria y el área total bajo la curva de DSC respectivamente a partir de los segundos datos de calentamiento. La temperatura máxima de fusión  $T_m$  es el pico de temperatura más alto, cuando dos picos están presentes en un perfil de DSC bimodal (normalmente también tiene la mayor altura de pico).

- 35 Los pesos moleculares medios y las distribuciones de peso molecular se determinaron usando un aparato de cromatografía de permeación en gel (GPC) Waters Modelo 150 equipado con un detector de índice de refracción diferencial. La distribución del comonómero de las resinas se determinó a través de GPC-FTIR.

- 40  $M_n$  es el peso molecular promedio en número,  $M_w$  es el peso molecular promedio en peso y  $M_z$  es el peso molecular promedio z. La relación  $M_w/M_n$  es una medida de la amplitud de la distribución de peso molecular del polímero y esta relación se denomina índice de polidispersidad. La relación de  $M_z/M_w$  es una medida de la amplitud de la fracción de alto peso molecular de la distribución del peso molecular del polímero. Las fórmulas para calcular  $M_n$ ,  $M_w$ , y  $M_z$  se proporcionan en ASTM 6474-99.

- 45 La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y, por tanto, la distribución de comonómero) se realizó usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FTIR del eluyente. Estándares de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido, se usaron para la calibración.

- 50 Para determinar el Índice de amplitud de distribución de composición,  $CDBI_{50}$ , se genera primero una curva de distribución de la solubilidad para la composición de polietileno. Esto se logra utilizando los datos adquiridos de la técnica de Fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (TREF). Esta curva de distribución de la solubilidad es una gráfica de la fracción en peso del copolímero que se solubiliza en función de la temperatura. Esto se convierte en una curva de distribución acumulativa de la fracción de peso frente al contenido de comonómero, de la que se determina  $CDBI_{50}$  estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonómero dentro de 50 % del contenido medio de comonómero en cada lado de la mediana.

- 60 El método TREF específico utilizado en este documento fue el siguiente. Se introdujeron muestras de polímero (50 a 150 mg) en el recipiente del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante 1 a 3 horas. La solución (0,5 a 1,5 ml) se cargó luego en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrio a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante 30 a 45 minutos, la solución de polímero se dejó cristalizar con una caída de temperatura desde la temperatura de estabilización a 30 °C (a una velocidad de 0,1 o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una rampa de temperatura

de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

5 Las mediciones reológicas de Análisis mecánico dinámico (DMA) (por ejemplo, mediciones de cizallamiento oscilatorio de tensión pequeña (10 %)) se llevaron a cabo en un reómetro rotacional dinámico Rheometrics SR5 Stress con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo de barrido de frecuencia bajo cobertura de nitrógeno completa. Las muestras de polímero se estabilizaron adecuadamente con los aditivos antioxidantes y luego se insertaron en el dispositivo de ensayo durante al menos un minuto de precalentamiento para garantizar que la fuerza normal disminuya de nuevo a cero. Los experimentos de DMA se llevan a cabo a 10 % de tensión, 0,05 a 100 rad/s y 190 °C. El software Orchestrator se utilizó para determinar los parámetros viscoelásticos, incluidos el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G''). Los valores del módulo de almacenamiento G' se estimaron a un valor constante del módulo de pérdida G'' a 500 Pa a 190 °C (G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>). Esto es para caracterizar y discriminar las propiedades viscoelásticas de los copolímeros comparativos e inventivos. Esta técnica de ensayo brinda la oportunidad de estudiar las diversas características de un polímero fundido donde el módulo elástico y viscoso (G' y G''), la viscosidad ( $\eta^*$ ) y  $\tan \delta$  en función de la oscilación dinámica (frecuencia) se generan para proporcionar información del comportamiento reológico en correlación con la arquitectura molecular.

20 Las insaturaciones en la composición de copolímero de etileno se determinaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) según ASTM D3124-98. Se utilizó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR equipado con el software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

Se puede usar varios ensayos para medir la calidad de la película. Algunos ejemplos son los siguientes.

25 La resistencia al impacto de dardo se midió en un aparato de ensayo de impacto de dardo (Modelo D2085AB/P) fabricado por Kayeness Inc. según ASTM D-1709-04 (Método A).

30 La resistencia al desgarro Elmendorf en dirección de máquina (MD) y transversal (TD) se midieron en un aparato de ensayo ProTear™ Tear Tester fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. según ASTM D-1922.

La resistencia a la perforación se midió en un aparato de ensayo universal de sistemas MTS (Modelo SMT (ALTO)-500N-192) según ASTM D-5748.

35 Las propiedades de tracción tales como módulo secante (MD y TD) se midieron en un probador universal de 5 cabezales de instrumento (Modelo TTC-102) a una velocidad de cabezal de 0,2 in/min (0,508 cm/min) hasta 10 % de deformación según ASTM D-882-10. El módulo secante al 1 % (MD y TD) se determinó mediante una pendiente inicial de la curva de tensión-deformación desde un origen hasta una deformación de 1 %.

40 El porcentaje de deformación retardada se determina utilizando un método desarrollado internamente por NOVA Chemicals. Este método determina el rendimiento de deformación retardada de una muestra de película en condiciones de ensayo especificadas. El grado (o porcentaje) de deformación retardada depende del material, orientación de la película (dirección de máquina, MD o dirección transversal, TD), la carga de tracción, la temperatura y el tiempo que una película está bajo tensión. La deformación en la dirección longitudinal se registra a intervalos de tiempo especificados y el % de deformación retardada se calcula en función del tiempo. Se pueden utilizar los resultados de este método de ensayo: (1) para comparar materiales, (2) en el diseño de piezas fabricadas, y (3) para caracterizar y discriminar plásticos para un rendimiento a largo plazo bajo carga constante.

50 Las películas se cortaron en tiras de 2,5 cm de ancho por 28 cm de largo, siendo la longitud en la dirección de máquina (MD). En el medio de cada muestra, usando una regla, se creó una marca dibujando dos líneas separadas 10 cm (longitud original). La parte superior de la tira de muestra de película se sujetó a una barra colocando la parte superior de la película debajo de una abrazadera de goma. La marca superior (que se marcó anteriormente para la separación de 10 cm) se colocó en el borde de la barra (para usar el borde como punto de referencia al medir), y entonces la abrazadera se bloqueó. Se colocó una masa total de 1 lb (0,453 kg) por cada 1 mil (25,4 micrómetros) de grosor de película en la línea inferior marcada en la tira de película, se sujetó suavemente y luego se estabilizó. (Por ejemplo, se unió la masa total de 3 lb (1,361 kg) para las películas de 3 mil, mientras que se unió la masa total de 6 lbs (2,722 Kg) para las películas de 6 mil). Se permitió que la sección inferior de la película con el peso colgara libremente. Se tuvo cuidado de asegurar que la tira de muestra de película fuera estable y estuviera libre de movimientos y torsiones. La temperatura se mantuvo a temperatura ambiente (23 + 2 °C) durante la duración del ensayo. Se registró la medición original de la longitud de la película (10 cm). Se registraron longitudes de película en los intervalos de tiempo especificados (t = 0, 0,5, 1,2, 4, 6, 24 y 48 horas) para cada muestra. A partir de estos datos, se determinó el porcentaje de deformación retardada mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de deformación retardada a tiempo (t)} = 100 \times \frac{(\text{Longitud medida a tiempo (t)} - \text{Longitud original})}{(\text{Longitud original})}$$

65 Copolímeros de etileno comparativos e inventivos

- Exceed™ 1018HA y Enable™ 20-05HH están disponibles comercialmente en ExxonMobil Chemical Company. MarFlex® D139 y Marlex® 7104 están disponibles comercialmente en Chevron Phillips Chemical Company. mPE M 2710 EP está disponible comercialmente en Total Petrochemicals USA, Inc. Borstar® FB2310 está disponible comercialmente en Borealis. Evolve® SP3010 está disponible comercialmente en Prime Polymer Company. ELITE™ 5111, ELITE™ 5100G y DOWLEX™ 2045G están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company. SCLAIR® FP120-C está disponible comercialmente en NOVA Chemicals Corporation. Es un copolímero de etileno-octeno producido en un proceso en solución de reactor único usando un catalizador Ziegler-Natta.
- 10 Preparación de copolímeros de etileno de ejemplo inventivos, EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4 se consiguieron usando un catalizador de sitio único en un proceso en solución de reactor doble. Las condiciones y reactivos empleados se especifican en la Tabla 1.

TABLA 1

Condiciones del proceso de la planta piloto				
Tabla de condiciones de proceso de la planta piloto				
ID. DE MUESTRA	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Tasa de solución total (kg/h)	600	600	600	550
Velocidad de solución del reactor 1 (kg/h)	349	399	310	374
Velocidad de solución del reactor 2 (kg/h)	251	201	290	176
Concentración de etileno en el Reactor 1 (%)	9,9	8,6	8,5	8,4
Concentración de etileno general (%)	12,8	12,7	12,5	13,6
División de porcentaje de flujo de etileno: (Reactor 1/(Reactor 1 + Reactor 2)) *100 % (%)	45	45	35	42
Relación de división de flujo de comonomero: (Reactor 1/(Reactor 1 + Reactor 2))	1,0	1,00	1,00	1,0
Relación comonomero/etileno (peso/peso)	0,53	0,39	0,43	0,45
Temperatura de entrada del reactor 1 (°C)	30,0	30,0	30,0	30,0
Temperatura de entrada del reactor 2 (°C)	30,0	30,0	30,0	30,0
Temperatura media del reactor 1 (°C)	137	135	130	130
Temperatura media del reactor 2 (°C)	186	185	181	194
Reactor de conversión de etileno 1 (%)	79	88	84,5	85,5
Reactor de conversión de etileno 2 (%)	84,5	84,8	84,8	84,5
Hidrógeno en Reactor 1 (ppm)	0,9	0,5	0,5	0,6
Hidrógeno en Reactor 2 (ppm)	0,8	0,8	0,8	0,8
CAT A Reactor 1 (ppm)	0,14	0,30	0,24	0,27
CAT B Reactor 1: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	100	100	100	100
CAT C Reactor 1: RELACIÓN CAT B (mol/mol)	0,30	0,30	0,30	0,30
CAT D Reactor 1: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	1,20	1,20	1,20	1,20
CAT A Reactor 2 (ppm)	0,28	0,13	0,22	0,33
CAT B Reactor 2: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	25	25	25	25
CAT C Reactor 2: RELACIÓN CAT B (mol/mol)	0,30	0,30	0,30	0,30
CAT D Reactor 2: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	1,27	1,27	1,27	1,27
Tasa de producción de polímero (kg/h)	86,0	84,2	82,1	81,1
Velocidad del agitador R1 (rpm)	325	325	325	325

(continuación)

Condiciones del proceso de la planta piloto				
Tabla de condiciones de proceso de la planta piloto				
ID. DE MUESTRA	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Velocidad del agitador R2 (rpm)	400	400	400	400
Antioxidante 1 (ppm)	529	544	587	566
Antioxidante 2 (ppm)	510	490	576	546
CAT A: Componente A del catalizador = dicloruro de ciclopentadieniltitanio(tri- <i>terc</i> -butilfosfinimina) CAT B: Componente B del catalizador = Metilalumoxano (o "MAO"), "MMAO-7" de Akzo-Nobel CAT C: Componente C del catalizador = 2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-etil-fenol CAT D: Componente D del catalizador = tetrakis(pentafluorofenil)borato Antioxidante 1 = Irganox 1076 disponible comercialmente en BASF Corporation Antioxidante 2 = Irgafos 168 disponible comercialmente en BASF Corporation				

Las propiedades de polímero de los copolímeros comparativos e inventivos se midieron como se describió anteriormente y se informan en la Tabla 2 y la Tabla 3, respectivamente. El índice de fluidez y los valores de densidad de las resinas en la Tabla 2 provienen de las hojas de datos del producto de las respectivas calidades de resina publicadas por sus fabricantes.

5

TABLA 2

Resina y características moleculares de ejemplos comparativos

Nombre de resina	Exceed 1018HA	Marflex D139	mPE M 2710 EP	Enable '20-05HH	Marlex 7104	Borstar FB2310
Fabricante	Exxon Mobil	Chevron Phillips	Total	Exxon Mobil	Chevron Phillips	Borealis
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,918	0,918	0,927	0,920	0,919	0,931
Índice de fluidez, I <sub>2</sub> (g/10 min)	1,0	1,0	0,90	0,50	0,35	0,2
Relación de índice de fluidez (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	15,7	16,2	25,9	39,6	39,7	74
Exponente de estrés, S.Ex.	1,11	1,12	1,34	1,56	1,5	1,66
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,82	2,01	2,09	2,74	3,1	9,92
M <sub>z</sub> /M <sub>w</sub>	1,66	1,67	1,7	1,9	2,54	4,99
G' a G'' (500 Pa) a 190 °C (Pa)	10	15		143	208	133
CDBI <sub>50</sub>	71,9	70,8		88	23,5	
Número de picos en DSC	2	2	1	1	1	1
Distribución de comonomero	Inversa	Inversa	Plana		Normal	Inversa

10

TABLA 2 (Continuación)

Resina y características moleculares de ejemplos comparativos

Nombre de resina	Evolve SP3010	ELITE 5111	ELITE 5100G	NOVAPOL TF-0119-F	DOWLEX 2045G	SCLAIR FP120-C
Fabricante	Prime Polymer	Dow	Dow	NOVA	Dow	NOVA
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,926	0,925	0,920	0,918	0,920	0,920
Índice de fluidez, I <sub>2</sub> (g/10 min)	0,80	0,85	0,85	1,0	1,0	1,0
Relación de índice de fluidez (I <sub>21</sub> /I <sub>2</sub> )	30,5	31,7	29,6	27,8	28,2	29,6
Exponente de estrés, S.Ex.	1,35	1,36	1,34	1,3	1,31	1,33

(continuación)

Nombre de resina	Evolue SP3010	ELITE 5111	ELITE 5100G	NOVAPOL TF-0119-F	DOWLEX 2045G	SCLAIR FP120-C
$M_w/M_n$	4,09	3,25	3,05	3,28	3,52	3,34
$M_z/M_w$	3,46	2,14	2,15	2,64	2,61	2,66
$G'$ a $G''$ (500 Pa) a 190 °C (Pa)	114	100	81	46	43	46
CDBI50	38,7	44,9	25,3	29,8	54	57,3
Número de picos en DSC	1	2.	2	1	3	2
Distribución de comonomero	Inversa	Inversa	Inversa	Normal	Normal	Normal

TABLA 3

Resina y características moleculares de copolímeros de etileno inventivos				
Nombre	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9196	0,9198	0,9194	0,9204
Índice de fluidez $l_2$ (g/10 min)	0,85	0,87	0,79	0,79
Relación de índice de fluidez ( $l_{21}/l_2$ )	26,8	23,8	22,5	32,3
Exponente de estrés (S.Ex.)	1,27	1,25	1,23	1,32
$M_n$ (Da)	39081	40635	47293	42030
$M_w/M_n$	2,79	2,70	2,35	2,72
$M_4/M_w$	2,36	2,26	2,09	2,49
$G'$ a $G''$ (500 Pa) a 190 °C (Pa)	26	28	24	30
Insaturación interna/100C	0,015	0,014	0,012	0,017
Insaturación en cadenas laterales/100C	0,001	0,001	0,001	0,002
Insaturación terminal/100C	0,006	0,005	0,005	0,008
Insaturación total/cadena	0,6	0,6	0,6	0,8
CDBI <sub>50</sub>	85,4	83,1	73,2	90
Número de picos en DSC	1	1	1	1
Distribución de comonomero	Plana	Inversa	Inversa	Inversa

5 Se puede observar que Exceder 1018HA, MarFlex D139, mPE M 2710 EP y Enable 20-05HH tienen  $M_z/M_w$  inferior a 2. Mientras tanto, los ejemplos inventivos (EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4) tienen  $M_z/M_w$  mayor de 2 que indica una arquitectura molecular diferente en contraste con los copolímeros comparativos.

10 Se puede observar que Marlex 7104, Borstar FB2310, Evolve SP3010, ELITE 5111 y ELITE 5100G tienen un valor  $G'$  a  $G''$  (500 Pa) a 190 °C mucho mayor de 40 Pa. Mientras tanto, los ejemplos inventivos (EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4) tienen  $G'$  a  $G''$  (500 Pa) a 190 °C valor inferior a 40 Pa.

15 Se puede observar que NOVAPOL TF-0119-F, DOWLEX 2045G y SCLAIR FP120-C tienen  $G'$  a  $G''$  (500 Pa) a 190 °C valor superior a 40 Pa. DOWLEX 2045G y SCLAIR FP120-C también tienen 2 o más picos en sus perfiles de DSC (Figuras 1 y 2, respectivamente), y también tienen un CDBI<sub>50</sub> de menos de 60. Mientras tanto, los ejemplos inventivos (EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4) tienen  $G'$  a  $G''$  (500 Pa) a 190 °C valores inferiores a 40 Pa, solo un pico en sus perfiles de DSC (Figuras 3, 4, 5 y 6, respectivamente) y un CDBI<sub>50</sub> de más de 60.

20 Las películas de algunos ejemplos se hicieron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Mass. usando un diámetro de troquel de 4 pulgadas (101,6 mm) y una separación de troquel de 35 mil (0,889 mm). Se añadió un adyuvante de procesamiento de polímero (PPA) de tipo fluoroelastómero mediante el equipo Ingenia 1150 Process Aid Masterbatch (disponible comercialmente en Ingenia Polymers) con una carga de 1,5 % en peso a EJ1, EJ2, EJ3, y EJ4 para fines de producción de película. SCLAIR

5 FP120-C contiene PPA y se usó tal como se recibió. Esta línea de película soplada tiene una producción estándar de aproximadamente 100 libras por hora (45,4 kg/h). La velocidad del tornillo está en el intervalo de 30 a 50 RPM. El tornillo extrusor (tornillo de barrera) tiene un diámetro de 2,5 pulgadas (63,5 mm) y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de línea de congelación (FLH) están en el intervalo de 420 a 440 °F (215 a 227 °C) y 15-18 pulgadas (0,381 a 0,457 m), respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación de expansión típica (BUR) para películas sopladas preparadas en esta línea es de 2:1 a 4:1. Se usó una matriz anular con un espacio de 35 mils (0,889 mm) para estos experimentos. Las películas de estos ejemplos se prepararon usando un punto de detención BUR de 2,0:1 y un punto de detención de grosor de película de 3 mil (76,2 micrómetros) y 6 mil (152,4 micrómetros). Las condiciones de procesamiento de la línea de película soplada se presentan en la Tabla 4. Las propiedades de película para las películas de 3 mil y 6 mil se midieron como se describió anteriormente y se informan en la Tabla 5 y la Tabla 6, respectivamente.

**TABLA 4**

Condiciones de línea de película soplada monocapa					
Parámetro de procesabilidad	FP120-C	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Separación del troquel (mil)	35	35	35	35	35
Salida (lbs/h)	100	100	100	100	100
Contrapresión media (psig)	3750	4125	4227	4212	3990
Corriente media (amperios)	37,6	40	41,7	41,5	39
RPM del tornillo	39	42	42	41	42
Temperatura de fusión media (°F)	427	428	429	428	429

15 Como se observa en la Tabla 4, los copolímeros inventivos de ejemplo, EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4 se procesaron relativamente similares a la resina comparativa (FP120-C).

**TABLA 5**

Propiedades físicas de películas de 3 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas					
Nombre	FP120-C	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Grosor nominal de película (mil)	3	3	3	3	3
Resistencia al impacto de dardo (g/mil)	215	275	277	327	269
Resistencia al desgarro - MD (g/mil)	411	351	335	348	315
Resistencia al desgarro - TD (g/mil)	565	458	438	414	443
Relación de desgarro MD/TD	0,73	0,77	0,76	0,84	0,71
Resistencia a la perforación (J/mm)	76	57	106	95	93
Módulo Secante al 1 % - MD (MPa)	194	200	206	213	205
Módulo Secante al 1 % - TD (MPa)	233	243	235	240	240

20

**TABLA 6**

Propiedades físicas de películas de 6 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas					
Nombre	FP120-C	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Grosor nominal de película (mil)	6	6	6	6	6
Resistencia al impacto de dardo (g/mil)	221	261	295	323	265
Resistencia al desgarro - MD (g/mil)	449	402	366	387	370
Resistencia al desgarro - TD (g/mil)	538	432	433	409	412

(continuación)

Propiedades físicas de películas de 6 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas					
Nombre	FP120-C	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
Relación de desgarro MD/TD	0,83	0,93	0,85	0,95	0,90
Resistencia a la perforación (J/mm)	66	52	81	86	63
Módulo Secante al 1 % - MD (MPa)	215	219	226	231	217
Módulo Secante al 1 % - TD (MPa)	236	239	232	242	238

En la Tabla 5 y la Tabla 6 se ve que las películas hechas a partir de los ejemplos inventivos EJ1, EJ2, EJ3 y EJ4 mejoraron todas el equilibrio tenacidades-rigidez de película en comparación con las películas hechas de FP120-C (comparativo). La resistencia mejorada está indicada mediante valores de resistencia al impacto de dardo mayores. La rigidez mejorada está indicada mediante valores de módulo secante al 1 % mayores en MD. Las películas hechas de los ejemplos inventivos EJ2, EJ3 y EJ4 también han mejorado la resistencia a la perforación en comparación con las películas hechas de FP120-C en algunas condiciones experimentales.

La Tabla 7 proporciona el rendimiento de deformación retardada de películas de 3 mil hechas a partir de los ejemplos inventivos EJ1 y EJ3 y la composición de polímero comparativa FP120-C. La Tabla 8 proporciona el rendimiento de deformación retardada de películas de 6 mil fabricadas a partir de los ejemplos inventivos EJ2 y EJ4 y la composición de polímero comparativa FP120-C.

**TABLA 7**

Porcentaje de deformación retardada de películas de 3 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas			
Nombre	FP120-C	EJ1	EJ3
Tiempo (horas)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)
Antes de aplicar peso	0	0	0
0	3	4	5
0,5	14	15	14
1	17	16	17
2	20	18	19
4	23	20	20
6	25	21	22
24	30	25	26
48	31	26	26

**TABLA 8**

Porcentaje de deformación retardada de películas de 6 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas			
Nombre	FP120-C	EJ2	EJ4
Tiempo (horas)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)
Antes de aplicar peso	0	0	0
0	4	4	5
0,5	15	12	12
1	18	13	13
2	21	15	16

(continuación)

Porcentaje de deformación retardada de películas de 6 mil hechas de composiciones comparativas e inventivas			
Nombre	FP120-C	EJ2	EJ4
Tiempo (horas)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)	(% deformación retardada)
4	25	17	18
6	28	19	21
24	33	23	25
48	36	25	27

5 Se ve en la Tabla 7 que las películas de 3 mil (76,2 micras) hechas a partir de los ejemplos inventivos de copolímeros de etileno EJ1 y EJ3 tienen aproximadamente 16 % menos de deformación retardada después de 48 h en condiciones experimentales que la película de 3 mil (76,2 micras) hecha de la composición del ejemplo comparativo FP120-C.

10 Se ve en la Tabla 8 que las películas de 6 mil (152,4 micras) hechas a partir de los ejemplos inventivos de copolímeros de etileno EJ2 y EJ4 tienen aproximadamente 30 % y 25 %, respectivamente, deformación retardada menor que la película de 6 mil (152,4 micras) hecha de la composición de ejemplo comparativo FP120-C.

La presente invención se ha descrito por referencia a ciertos detalles de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que dichos detalles sean considerados como limitaciones del alcance de la invención, excepto en la medida y en el alcance en que se encuentran incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

#### 15 **Aplicabilidad industrial**

La presente divulgación se refiere a copolímeros de etileno, composiciones de copolímeros y métodos de preparación y uso de los mismos.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno que tiene

- 5 a) una densidad de 0,918 g/cm<sup>3</sup> a 0,935 g/cm<sup>3</sup>,  
 b) valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub>, según se determina mediante Análisis mecánico dinámico a 190 °C, de menos de 40 Pa,  
 c) una distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> mayor de 2, siempre que cuando M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonomeros normal a plana,  
 d) un CDBI<sub>50</sub> mayor de 70; y  
 10 e) un solo pico en la medición de DSC; en donde el copolímero tiene opcionalmente una distribución de comonomeros inversa.

2. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde la distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3; o en donde la distribución de peso molecular M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es mayor de 3, y en donde la distribución de comonomeros es normal a plana.

3. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el índice de fluidez, I<sub>2</sub> es de 0,4 g/10 min a 10 g/10 min; o en donde el índice de fluidez, I<sub>2</sub> es de 0,4 g/10 min a 5 g/10 min; o en donde el índice de fluidez, I<sub>2</sub> es de 5 g/10 min a 10 g/10 min.

20 4. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde la densidad es de 0,919 g/cm<sup>3</sup> a 0,927 g/cm<sup>3</sup>.

5. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el valor G' a G''<sub>(500 Pa)</sub> a 190 °C es menor de 30 Pa.

25 6. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es de 2,0 a 2,5; o en donde M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es de aproximadamente 2,1 a 2,8; o en donde M<sub>z</sub>/M<sub>w</sub> es de 3 a 6.

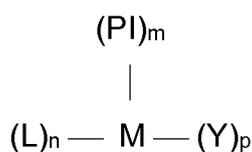
7. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el CDBI<sub>50</sub> es de 70 a 95.

30 8. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> es de 2,1 a 5,5.

9. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el copolímero está hecho de etileno y una o más alfa olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, opcionalmente en donde el copolímero está hecho de etileno y uno o más comonomeros de alfa olefina C<sub>3-12</sub> en un proceso continuo de polimerización, opcionalmente en donde el proceso continuo de polimerización en solución comprende al menos dos reactores de polimerización.

10. El copolímero de etileno de la reivindicación 9, en donde el copolímero está hecho de etileno y uno o más comonomeros de alfa olefina C<sub>3-12</sub> en un proceso de polimerización que usa al menos un catalizador de sitio único, opcionalmente en donde el catalizador de sitio único se selecciona de un catalizador de fórmula:

40



en la que

- 45 M es un metal del grupo 4;  
 PI es un ligando de fosfinimina;  
 L es un ligando monoaniónico seleccionado del grupo que consiste en un ligando de tipo ciclopentadienilo;  
 Y es un ligando activable;  
 m es 1 o 2;  
 50 n es 0 o 1; y  
 p es un número entero y la suma de m + n + p es igual al estado de valencia de M; y opcionalmente en donde el proceso continuo de polimerización en solución comprende

- 55 a) un primer reactor de polimerización de tanque agitado que tiene una temperatura media de reactor de 100 °C a menos de 140 °C, y,  
 b) un segundo reactor de tanque agitado que tiene una temperatura media de al menos 20 °C mayor que la temperatura media de reactor del primer reactor.

60 11. Una composición de polímero que comprende el copolímero de etileno de la reivindicación 1, opcionalmente mezclado con uno o más de LDPE, LLDPE, HDPE, VLDPE o ULDPE.

12. La composición de polímero de la reivindicación 11, en donde el polímero tiene una insaturación total media por cadena en el intervalo de 0,2 a menos de 2.

5 13. Un artículo que comprende del 5 al 100 % de la composición de polímero de la reivindicación 11.

14. Una película monocapa, una película multicapa o un artículo de envasado que comprende composición de polímero de la reivindicación 11.

10

Figura 1

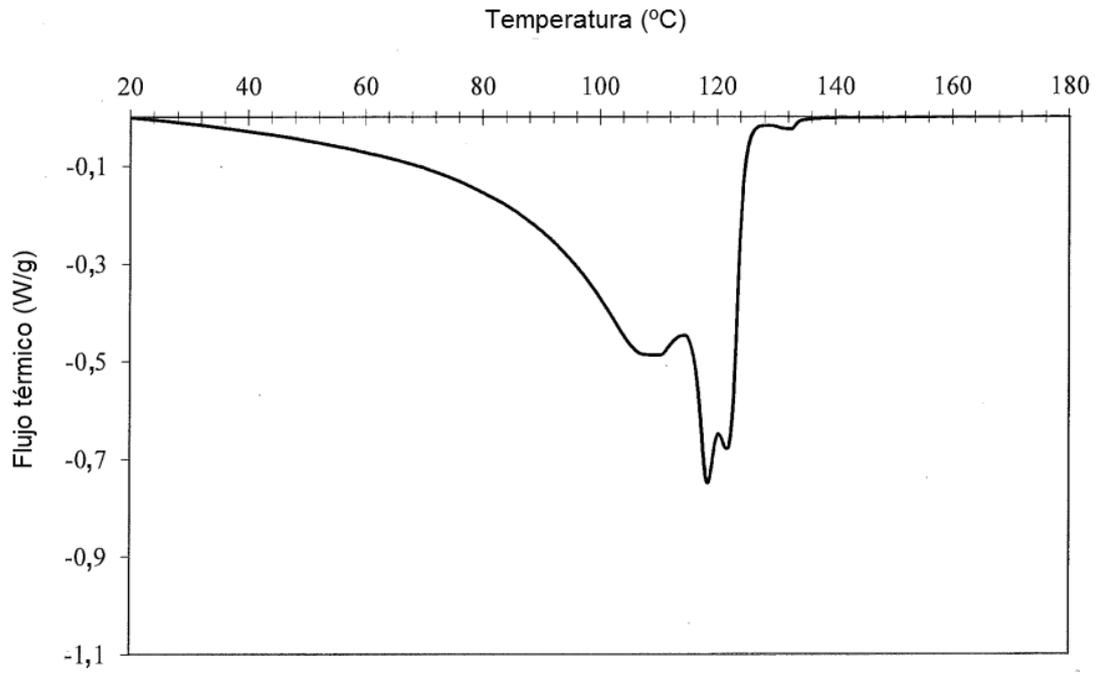


Figura 2

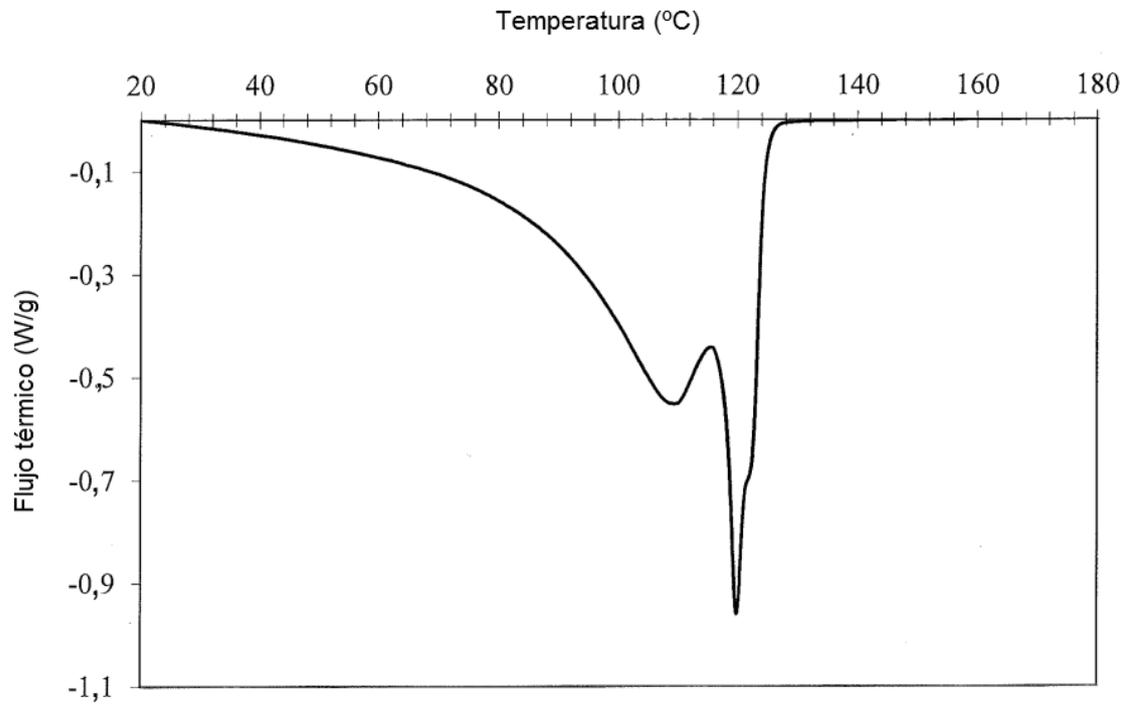


Figura 3

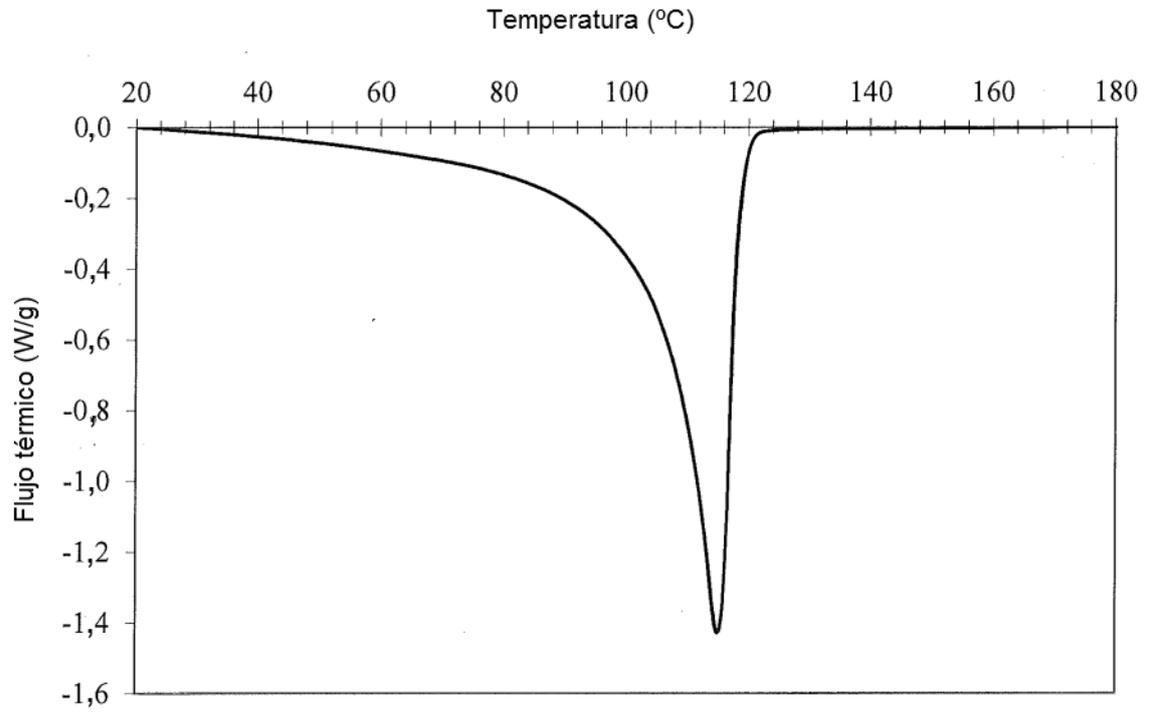


Figura 4

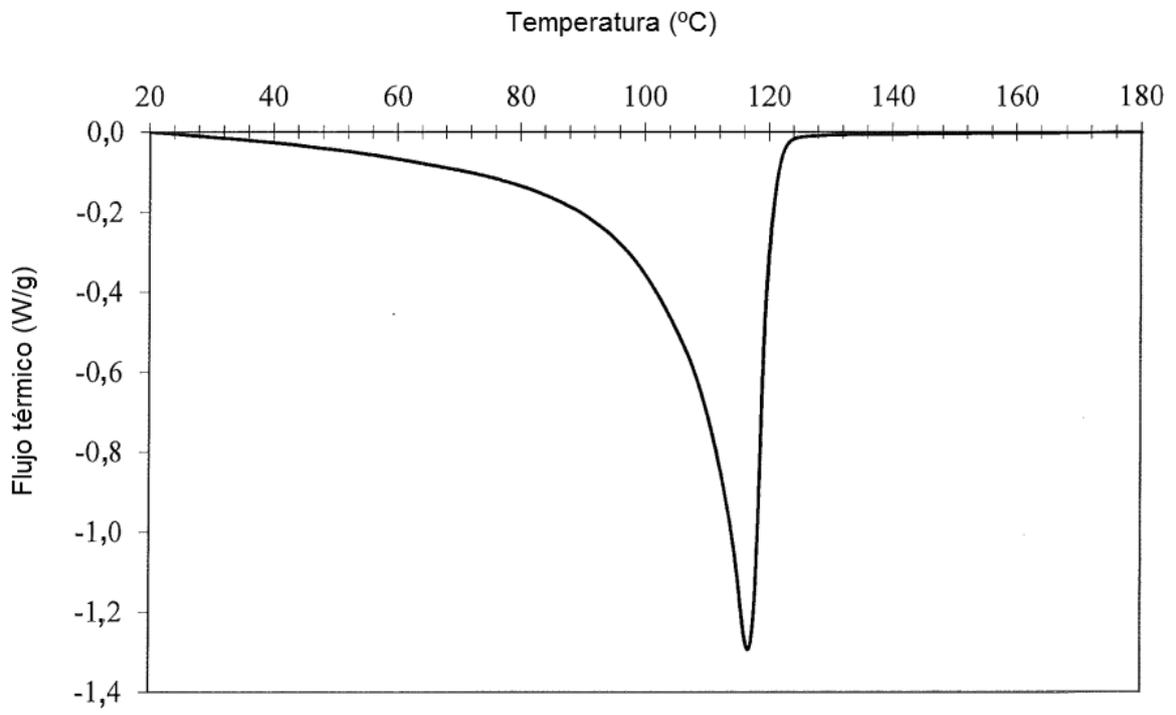


Figura 5

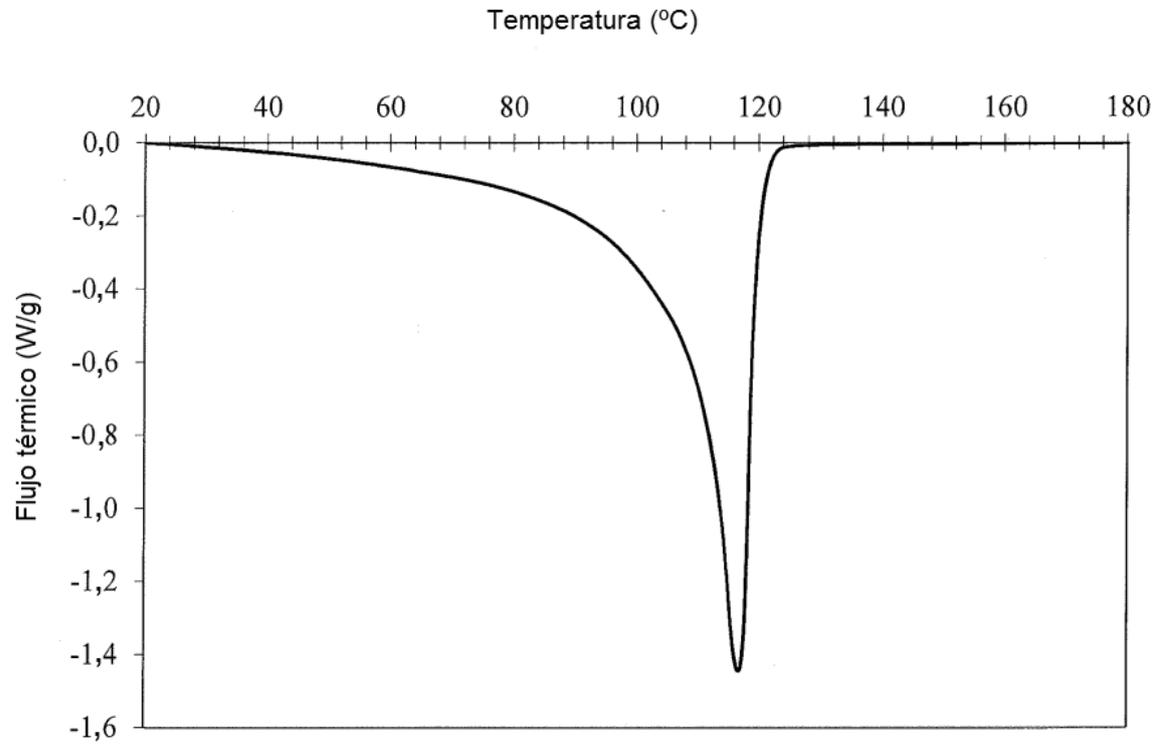


Figura 6

