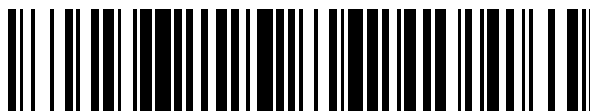


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 353**

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/EP2017/064261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017 WO17216094**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17728236 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3472238**

54 Título: **Polietileno bimodal o multimodal con propiedades reológicas potenciadas**

30 Prioridad:

**17.06.2016 EP 16174986**

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

**04.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALGALI, GIRISH SURESH**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 791 353 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**

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, un índice de espectro de relajación (RSI en inglés), respectivamente, un índice de espectro de relajación normalizado (nRSI en inglés) más alto.

10 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.

15 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.

20 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. 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  
25 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, también puede ser inferior a la óptima en los polímeros de etileno de ramificaciones de cadena larga, incluso con distribuciones de peso molecular estrechas.

30 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.

35 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.

40 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.

45 El documento WO2016/083208 describe composiciones de polímeros de etileno multimodal y su uso en aplicaciones de películas. El documento WO2013007619 se refiere a una resina de polietileno catalizada con metaloceno que tiene una distribución de peso molecular multimodal. El documento US2006/177675 describe un sustrato recubierto por extrusión que tiene un recubrimiento que comprende un polietileno producido mediante un catalizador de un solo sitio y que comprende etileno y al menos dos alfa-olefinas C4-C12. 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.

50 Sumario de la invención

55 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, un índice de espectro de relajación (RSI en inglés), respectivamente, un índice de espectro de relajación normalizado (nRSI en inglés) más alto.

60 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

- (a) un MFR<sub>2</sub> de 2,0 a 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/m<sup>3</sup> (de acuerdo con la ISO 1183)
- 65 (d) un índice de espectro de relajación (RSI) (determinado tal como se define en la descripción en la parte Experimental usando barrido de frecuencia a 190 °C) de al menos 3,0

- (e) un índice de espectro de relajación normalizado (nRSI) calculado a partir del RSI/MFR<sub>2</sub> de al menos 1,00
- (f) un índice de espectro de relajación calculado (cRSI en inglés) definido como RSI\*MFR<sub>2</sub>\*MWD de al menos 36, y en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal comprende al menos

- 5 (i) un componente de polímero de etileno (A) que tiene un MFR<sub>2</sub> de al menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min (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 MFR<sub>2</sub> 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).

10 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.

15 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.

Descripción detallada de la invención

20 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.

25 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, MFR<sub>2</sub>). Es decir, el terpolímero de polietileno es bimodal o multimodal al menos con respecto a la diferencia en cuanto al MFR de los dos componentes de polímero de etileno (A) y (B).

El componente de polímero de etileno (A) tiene un MFR<sub>2</sub> 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.

35 El componente de polímero de etileno (B) tiene un MFR<sub>2</sub> 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.

40 Si el MFR<sub>2</sub> 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 (MI<sub>b</sub>, 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):

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

45 de acuerdo con lo que dijo Hagström, en dicha ecuación (ec.3), a=5,2 y b=0,7 para la determinación del MFR<sub>2</sub>. 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<sub>b</sub> es el MFR<sub>2</sub> del polietileno final.

50 A continuación, el MFR<sub>2</sub> del componente de polímero de etileno (B) (MI<sub>2</sub>) se puede resolver a partir de la ecuación, cuando se conocen el MFR del componente de polímero de etileno (A) (MI<sub>1</sub>) y el terpolímero de polietileno final (MI<sub>b</sub>).

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.

55 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:

- 60 ➤ 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 comonomeros 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).

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

15 Preferentemente, el componente de polímero de etileno (A) tiene una cantidad (% en moles) de comonomero inferior al componente de polímero de etileno (B), por lo que la cantidad de comonomero, 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.

El contenido de comonomero 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 comonomero del primer componente producido, por ejemplo, el componente (A), se puede medir y el contenido de comonomero del otro componente, por ejemplo, el componente (B), se puede calcular de acuerdo con la siguiente Fórmula:

25 
$$\text{Contenido de comonomero (\% en moles) en el componente B} = \frac{\text{contenido de comonomero (\% en moles) en el producto final} - (\text{fracción en peso del componente A} * \text{contenido de comonomero (\% en moles) en el componente A})}{\text{fracción en peso del componente B}}$$

Más preferentemente, la cantidad total de comonomeros 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.

30 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/m<sup>3</sup>.

35 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 polietileno bimodal o multimodal es de 915 a 930, preferentemente de 916 a 928 kg/m<sup>3</sup>.

40 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 tal polietileno bimodal o multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas de los componentes individuales.

45 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.

50 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.

55 Lo más preferentemente, el terpolímero de polietileno consiste en los componentes de polímero de etileno (A) y (B) como únicos componentes de polímero.

60 El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se define, además, por sus propiedades reológicas relacionadas con el índice de espectro de relajación (RSI).

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención tiene un índice de espectro de relajación (RSI) bastante alto que lo hace ideal en aplicaciones de películas.

65 El comportamiento de tensión-presión en el procesamiento de polímeros se determina mediante el espectro de relajación.

La distribución de peso molecular bastante estrecha del polietileno bimodal o multimodal de la presente invención afecta sus espectros de relajación, cuya amplitud se cuantifica mediante el RSI. Este índice adimensional es un indicador sensible y fiable del orden del estado de fusión a largo plazo. El RSI tiene en cuenta el efecto de la amplitud de la MWD y el nivel de ramificaciones de cadena larga (LCB en inglés) en la distribución de tiempo de relajación.

El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se caracteriza por la ausencia de tal LCB y por una distribución de peso molecular bastante estrecha, dado que este se produce mediante el uso de un catalizador de metaloceno, tal como se describirá con más detalle más adelante. Estos dos hechos influyen en el RSI de los terpolímeros de la invención y diferencian el terpolímero de la invención de otros polietilenos, tales como los polietilenos que se producen con un catalizador Ziegler-Natta o los polietilenos que tienen LCB, etc.

Por tanto, el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se caracteriza por un índice de espectro de relajación (RSI) (determinado tal como se define en la descripción en la parte Experimental usando barrido de frecuencia a 190 °C) de al menos 3,00, preferentemente en un intervalo de 3,0 a 5,0, más preferentemente en el intervalo de 3,1 a 4,5.

El índice de espectro de relajación normalizado (nRSI) se define como  $RSI/MFR_2$ . El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se caracteriza por un nRSI de al menos 1,00, preferentemente por un nRSI en el intervalo de 1,00 a 3,00, preferentemente en el intervalo de 1,00 a 2,00.

El índice de espectro de relajación calculado (cRSI) se define como  $RSI \cdot MFR_2 \cdot MWD$ . El terpolímero de polietileno bimodal o multimodal de la presente invención se caracteriza por un cRSI de al menos 36, preferentemente por un cRSI en el intervalo de 40 a 60, más preferentemente en el intervalo de 45 a 55.

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.

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 polietileno y el/los aditivo/s.

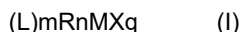
En el presente documento, se observa que el terpolímero de polietileno puede comprender, opcionalmente, un componente de prepolímero en una cantidad de hasta el 20 % en peso, que tiene un significado bien conocido en la técnica. En tal caso, el componente de prepolímero se calcula en uno de los componentes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

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).

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.

5 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.

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



en donde

15 "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  $\sigma$ , cada "L" es, de manera independiente, un ligando orgánico que se coordina con el metal de transición "M",  
 20 "R" es un grupo puente que une dichos ligandos orgánicos (L),  
 "m" es 1, 2 o 3, preferentemente 2,  
 "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).

25 "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, lo más preferentemente Cl.

30 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 alquilarilo, 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,  
 35 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.

40 El más preferido es el catalizador de metaloceno, que significa el complejo de metaloceno catalíticamente activo, tal como se ha definido anteriormente, 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).  
 45

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.

50 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.

55 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  
 60 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.

65 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.

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.

5 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.

10 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.

15 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.

20 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.

25 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).

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

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.

35 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).

40 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.

45 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.

50 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.

5 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.

10 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.

15 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-00/26258. 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-00/29452. 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.

45 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).

50 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.

55 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.

60 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.

65 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 prepolímero respecto a la cantidad del componente de polímero de etileno (A).

10 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.

15 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.

20 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 350 kWh/tonelada.

30 Película de la invención

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.

55 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.

60 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  $\mu\text{m}$  o menos, de manera típica de 6 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10 a 180  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de 20 a 150  $\mu\text{m}$  o de 20 a 120  $\mu\text{m}$ . Si se desea, el polietileno de la invención permite espesores inferiores a 100  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . También se pueden producir las películas de la invención con un espesor incluso inferior a 20  $\mu\text{m}$ , manteniendo al mismo tiempo las buenas propiedades mecánicas.

65

## Parte experimental

## A) Métodos de determinación

## 5 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 (MFR<sub>2</sub>), 5 kg (MFR<sub>5</sub>) o 21,6 kg (MFR<sub>21</sub>).

## MFR calculado del producto de GPR

Se puede calcular el MFR del producto de reactor de fase gaseosa (MI<sub>2</sub>, 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 MFR<sub>2</sub>. 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<sub>b</sub> es el MFR<sub>2</sub> del polietileno final.

A continuación, el MFR<sub>2</sub> del componente de polímero de etileno (B) (MI<sub>2</sub>) se puede resolver a partir de la ecuación, cuando se conocen el MFR del componente de polímero de etileno (A) (MI<sub>1</sub>) y el polietileno final (MI<sub>b</sub>).

## 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/m<sup>3</sup>.

## 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-*terc*-butil-4-metil-fenol) como fase móvil a 160 °C y a un caudal constante de 1 ml/minuto. Se inyectaron 200 µl 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 (c<sub>160 °C</sub>) de la siguiente manera:

45

$$c_{160^\circ\text{C}} = \frac{W_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

con: W<sub>25</sub> (peso del polímero) y V<sub>25</sub> (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 cm<sup>3</sup>/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.

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:

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

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

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

en un intervalo de volumen de elución constante  $\Delta V_i$ , 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:

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.

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  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de giro en ángulo mágico (MAS en inglés) de 7 mm optimizado con  $^{13}\text{C}$  a 150 °C usando gas de nitrógeno para todos los neumáticos.

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.

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.

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:

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

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

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

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:

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

## ES 2 791 353 T3

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:

$$5 \quad B = I_{B2}$$

La cantidad de 1-buteno incorporado de manera consecutiva en las secuencias de EEBBEE se cuantificó usando la integral del sitio  $\alpha\alpha B2B2$  a 39,4 ppm, lo que representa el número de sitios indicadores por comonomero:

$$10 \quad BB = 2 * I_{\alpha\alpha B2B2}$$

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:

$$15 \quad BEB = 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

Debido a la superposición de los sitios \*B2 y  $\beta\beta B2B2$  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:

$$20 \quad B = I_{B2} - 2 * I_{\beta\beta B2B2}$$

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:

$$25 \quad B_{total} = B + BB + BEB$$

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

$$30 \quad fB = (B_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

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:

$$35 \quad HH = 2 * I_{\alpha\alpha B4B4}$$

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

$$40 \quad HEH = 2 * I_{\beta\beta B4B4}$$

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

$$45 \quad fH = (H_{total} / (E_{total} + B_{total} + H_{total}))$$

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

$$50 \quad B \text{ [% en moles]} = 100 * fB$$

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

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

$$55 \quad B \text{ [% en peso]} = 100 * (fB * 56,11) / ((fB * 56,11) + (fH * 84,16) + ((1 - (fB + fH)) * 28,05))$$

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

Referencias:

- 60 klimke06  
Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006; 207:382.  
parkinson07  
Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007; 208:2128.  
65 pollard04  
Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules

2004;37:813.

filip05

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

griffin07

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

castignolles09

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

10 busico97

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

zhou07

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

15 busico07

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

resconi00

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

20

Propiedades reológicas:

Mediciones de cizalla dinámica (mediciones de barrido de frecuencia)

25 Se realizaron experimentos de cizalla oscilatoria dinámica con un modelo de reómetro Anton Paar: MCR 501A usando la norma ISO 6721-1 y 10 métodos. Los experimentos de barrido de frecuencia a 190 °C y el modo de placas paralelas de 25 mm se llevaron a cabo en nitrógeno de 0,1 a 100 segundos<sup>-1</sup>. De manera típica, las muestras tienen un espesor de 1,3 mm, con el cuidado de garantizar que las muestras llenen completamente el espacio entre el plato superior e inferior. Los espectros de relajación discretos se calcularon con el paquete de soporte lógico Oschestrator™ del soporte lógico RSI TA disponible en el mercado.

30

Los números de los modos de relajación calculados para las muestras indicadas fueron, de manera típica, 2 (N=2; es decir, el número de tiempos de relajación por década) con el método no lineal.

35 Primer momento del espectro de relajación- $\lambda_1$

La determinación del espectro de tiempo de relajación discreto a partir de los datos de los módulos de almacenamiento y de pérdida ( $G'$ ,  $G''(\omega)$ ) se realizó mediante el uso de IRIS Rheo Hub 2008. Los datos viscoelásticos lineales ( $G'$ ,  $G''(\omega)$ ) se obtuvieron mediante mediciones de barrido de frecuencia realizadas a 190 °C, en un Anton Paar MCR 501 acoplado con placas paralelas de 25 mm, aplicando un espacio de 1,3 mm y una presión dentro del régimen viscoelástico lineal. Los principios de cálculo subyacentes usados para la determinación del espectro de relajación discreto se describen en otro sitio [1]. IRIS RheoHub 2008 expresa el espectro de tiempo de relajación como una suma de modos N de Maxwell

40

$$\overset{\circ}{G}(t) = G_e \cdot \sum_1^N g_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}$$

45

en donde  $g_i$  y  $\lambda_i$  son parámetros de material y  $G_e$  es el módulo de equilibrio.

50 La elección del número máximo de modos, N, usado para la determinación del espectro de relajación discreto, se realizó mediante el uso de la opción "óptima" a partir de IRIS RheoHub 2008. El módulo de equilibrio  $G_e$  se ajustó a cero.

El denominado primer momento del espectro de relajación  $\lambda_1$  se puede describir de acuerdo con la referencia [2] como:

55

$$\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad [s]$$

en el que,  $\eta_0$  son valores de  $G_N^0$  que se toman de la tabla "Constantes reológicas" obtenida mediante IRIS RheoHub 2008, después del cálculo de los espectros de relajación, usando el procedimiento descrito anteriormente.

60 Referencias:

1. Baumgärtel M, Winter HH, "Determination of the discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data", Rheol Acta 28:511519 (1989).

2. Structure and Rheology of Molten Polymers, John Dealy & Ronald G. Larson, Hanser 2006, página 119.

5

B) Ejemplos

Preparación de los ejemplos

10 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)Cl<sub>2</sub> (n.º de CAS 151840-68-5) soportado con el vehículo Albemarle ActivCat®.

15 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)

25 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 <sub>2</sub>	[kg/h]	2,0
Alimentación de H <sub>2</sub>	[g/h]	0,1
Alimentación de C <sub>4</sub>	[kg/h]	57,6
Alimentación de C <sub>3</sub>	[kg/h]	57
Antiestático Statesafe	[ppm]	9,8
Reactor de bucle		
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	5.217
Concentración de C <sub>2</sub>	[% en moles]	3,8
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	0,2
Relación C <sub>4</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	206
Densidad de bucle	[kg/m <sup>3</sup> ]	940
MFR <sub>2</sub> de bucle	[g/10 min]	60
GPR		
Temperatura	[°C]	75
Presión	[kPa]	2.000
Concentración de etileno	[% en moles]	39,7
Relación H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	[mol/kmol]	0,2
Relación C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub>	[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.

30

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

35

## ES 2 791 353 T3

Tabla 2: Propiedades de la composición de polímero final:

	Unidad	IE1
MFR <sub>2</sub>	[g/10 min]	3,1
Densidad	[kg/m <sup>3</sup> ]	916
Contenido de comonomero de C <sub>4</sub>	[% en moles]	0,5
Contenido de comonomero de C <sub>6</sub>	[% en moles]	3,2
MWD (Mw/Mn)	-	4,6
RSI* a 190 °C		3,33
nRSI [RSI/MFR <sub>2</sub> ]		1,07
cRSI [RSI*MFR <sub>2</sub> *MWD]		47,5

RSI: índice de espectro de relajación

5 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 <sup>3</sup> ]	MFR <sub>2</sub> [g/10 min]	MWD	RSI	nRSI	cRSI
Eltex PF6130AA	Ineos	mLLDPE en C <sub>6</sub>	918	3,6	3,6	2,76	0,77	35,77
Exceed 3518CB	Exxon	mLLDPE en C <sub>6</sub>	918	3,5	3,2	2,13	0,61	23,86
m producido con catalizador de metaloceno LLD...baja densidad lineal								

## REIVINDICACIONES

- 5 1. 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
- (a) un MFR<sub>2</sub> de 2,0 a 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/m<sup>3</sup> (de acuerdo con la ISO 1183)  
 10 (d) un índice de espectro de relajación (RSI) (determinado tal como se define en la descripción en la parte Experimental usando barrido de frecuencia a 190 °C) de al menos 3,0  
 (e) un índice de espectro de relajación normalizado (nRSI) calculado a partir del RSI/MFR<sub>2</sub> de al menos 1,00  
 (f) un índice de espectro de relajación calculado (cRSI en inglés) definido como RSI\*MFR<sub>2</sub>\*MWD de al menos 36,
- 15 y en donde el terpolímero de polietileno bimodal o multimodal comprende al menos
- (i) un componente de polímero de etileno (A) que tiene un MFR<sub>2</sub> de al menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min (de acuerdo con la ISO 1133 a 190 °C a una carga de 2,16 kg) y  
 20 (ii) un componente de polímero de etileno (B) que tiene un MFR<sub>2</sub> 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/m<sup>3</sup>.
- 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.
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.