

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 020**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/CA2013/001002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14089671**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13862866 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2931763**

54 Título: **Composiciones, película y procesos de la polimerización de copolímeros de etileno**

30 Prioridad:

14.12.2012 CA 2798855

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KER, VICTORIA;
LAM, PATRICK;
JIANG, YAN;
HOANG, PETER PHUNG MINH;
CARTER, CHARLES ASHTON GARRET y
MORRISON, DARRYL J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 663 020 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

Composiciones, película y procesos de la polimerización de copolímeros de etileno

5 **Campo técnico**

La presente invención se dirige a la preparación de copolímeros de polietileno, a las películas fabricadas a partir de los mismos, así como a un proceso de la polimerización de polietileno. Se emplea un catalizador de tipo fosfinimina para preparar copolímeros de etileno que tienen una relación de los índices de fluidez relativamente alto (I_{21}/I_2) y un perfil de TREF multimodal. Los copolímeros de etileno tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ de entre el 45 % en peso y el 75 % en peso, y se pueden transformar en una película con buenas propiedades físicas a la vez que presentan una mejor procesabilidad.

15 **Antecedentes de la técnica**

La búsqueda de productos de polietileno que tienen un mejor equilibrio entre las propiedades físicas y la capacidad de procesamiento ha conducido al desarrollo de productos que tienen una mejor capacidad de producción y propiedades de uso final cada vez mejores, tales como propiedades de desgarrar de película o de impacto del dardo mejoradas. Es particularmente útil el desarrollo de arquitecturas de polímeros para las que se puedan evitar las estrategias de mezcla de polímeros para mejorar las propiedades poliméricas, ya que estas estrategias aumentan el coste.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0003099 describe polietileno lineal de baja relación de los índices de fluidez (MFR) y polietileno lineal de alta relación de los índices de fluidez (MFR), que se distinguen por una I_{21}/I_2 inferior a 30 y una I_{21}/I_2 superior a 30 respectivamente.

Las resinas que tienen tanto una distribución del peso molecular limitada como una relación de los índices de fluidez bajo son bien conocidas e incluyen resinas producidas con catalizadores de metaloceno y catalizadores de fosfinimina. Dichas resinas incluyen, por ejemplo, Exceed 1018CA™ de ExxonMobil y las descritas en la patente de EE.UU. n.º 5.420.220 y la solicitud de patente canadiense N.º 2.734.167. Estas resinas se pueden transformar en películas que tienen un buen equilibrio entre las propiedades físicas y ópticas, pero pueden ser difíciles de procesar en ausencia de coadyuvantes del procesamiento, según lo indicado, por ejemplo, por una capacidad de producción relativamente baja en una línea de película soplada.

Las resinas que tienen una relación de los índices de fluidez superior son más atractivas para los productores de películas, porque, en general, son más fáciles de procesar. Las patentes de EE.UU. n.º 6.255.426 y 6.476.171, y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0003099 describen cada una la producción y el uso de resinas que tienen relaciones de los índices de fluidez que son superiores a 30 y que tienen distribuciones del peso molecular moderadamente amplias. Se cree que las resinas contienen ramificación de cadena larga. Los polímeros desvelados en las patentes de EE.UU. n.º 6.255.426 y 6.476.171 se fabrican con un catalizador de bis-indenil-circonoceno unido y tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición superior al 75 %. En la bibliografía de patentes, se ha hecho referencia a las resinas como polímeros Enable™ (ExxonMobil) (véanse, por ejemplo, los polímeros ilustrativos desvelados en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0003099) y, aunque las resinas eran relativamente fáciles de procesar, también mantuvieron un buen equilibrio entre las propiedades de resistencia y rigidez cuando se soplaron en película. Por ejemplo, las películas tenían propiedades físicas que eran comparables a las de los materiales Exceed 1018CA a pesar de su mejor comportamiento de pseudoplasticidad. Los polímeros desvelados en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0003099 incluyen una nueva resina de calidad "Enable" que tiene un índice de fluidez bajo ($I_2 = 0,3$), una relación de los índices de fluidez relativamente alta (I_{21}/I_2 es de 46 a 58) y una distribución del peso molecular moderadamente amplia (por ejemplo, PM_p/PM_n es 3,4). Los polímeros también tienen un solo máximo en el perfil de TREF, con un $T(75)-T(25)$ inferior a 4 °C.

La manipulación del perfil de distribución del comonomero también ha proporcionado nuevas arquitecturas del copolímero de etileno en un esfuerzo por mejorar el equilibrio entre las propiedades físicas y la capacidad de procesamiento del polímero.

En general, se da el caso de que los catalizadores de metaloceno y otros denominados "catalizadores de sitio único" normalmente incorporan comonomero de manera más uniforme que los catalizadores Ziegler-Natta convencionales cuando se usan para la copolimerización catalítica de etileno con alfa-olefinas. Este hecho se suele demostrar midiendo el índice de amplitud de la distribución de la composición (CDBI) para los copolímeros de etileno correspondientes. La definición del índice de amplitud de la distribución de la composición ($CDBI_{50}$) puede encontrarse en la publicación PCT WO 93/03093 y en la patente de EE.UU. n.º 5.206.075. El $CDBI_{50}$ se determina convenientemente usando técnicas que aíslan fracciones de polímero basadas en su solubilidad (y, por lo tanto, su contenido de comonomeros). Por ejemplo, se puede emplear el fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) según lo descrito por Wild *et al.* *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* Ed. Vol. 20, pág. 441, 1982. A partir de la curva de la fracción en peso frente a la distribución de la composición, se determina el $CDBI_{50}$ estableciendo el

porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero a cada lado de la mediana. En general, los catalizadores Ziegler-Natta producen copolímeros de etileno con un $CDBI_{50}$ inferior al de un catalizador de sitio único a una densidad similar que coincide con un copolímero ramificado de forma heterogénea. Por lo general, se observa una pluralidad de máximos destacados para dichos polímeros en un análisis de TREF (fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura). Dichos máximos coinciden con la presencia de material ramificado de forma heterogénea, que incluye, en general, una fracción muy ramificada, una fracción de ramificación media y una fracción de densidad más alta que tiene poca o ninguna ramificación de cadena corta. Por el contrario, los metalocenos y otros catalizadores de sitio único producirán con mayor frecuencia copolímeros de etileno que tendrán un $CDBI_{50}$ superior al de un catalizador de Ziegler-Natta a una densidad similar y que a menudo contendrán un único máximo destacado en un análisis de TREF, coincidiendo con un copolímero ramificado de forma homogénea.

A pesar de lo anterior, se han desarrollado métodos para acceder a composiciones de copolímeros de polietileno que tienen una mayor distribución de comonomero (es decir, más similar a Ziegler-Natta), mientras que, de otro modo, mantienen características de producto típicas del metaloceno y de la resina de catalizador de sitio único, tales como una resistencia al impacto del dardo alta para una película soplada. Dichas resinas se pueden preparar, por ejemplo, usando una mezcla de catalizadores de metaloceno en un solo reactor, usando una pluralidad de reactores de la polimerización en diferentes condiciones de la polimerización o combinando copolímeros de etileno producidos con metaloceno.

Las patentes de EE.UU. n.º 5.382.630, 5,382,631 y el documento WO 93/03093 describen composiciones de mezcla de polietileno que tienen distribuciones de pesos moleculares amplias o limitadas, y distribuciones de comonomeros amplias o limitadas. Por ejemplo, una mezcla puede tener una distribución del peso molecular limitada, al tiempo que tiene una distribución de la composición bimodal. Como alternativa, una mezcla puede tener una distribución del peso molecular amplia al tiempo que tiene, simultáneamente, una distribución de la composición unimodal. Las mezclas se preparan mezclando por fusión dos resinas de polietileno con pesos moleculares similares o diferentes y contenidos de comonomero similares o diferentes, en las que cada resina se forma usando un catalizador de metaloceno en un reactor en fase gaseosa.

La patente de EE.UU. n.º 7.018.710 desvela mezclas que comprenden un componente de alto peso molecular que tiene un contenido de comonomero alto y un componente de bajo peso molecular que tiene un contenido de comonomero bajo. La mezcla de copolímeros de etileno, que surge del uso de un catalizador de metaloceno en un proceso en cascada de doble reactor en el que cada reactor funciona en diferentes condiciones (por ejemplo, un reactor de fase gaseosa -fase de suspensión en cascada), muestra dos máximos distintos en un fractograma TREF. Los polímeros se aplicaron como una capa de sellado en una película termosellable.

Un sistema catalizador mixto que contiene un "mal incorporador de comonomero" y un "buen incorporador de comonomero" se desvela en las patentes de EE.UU. n.º 6.828.394 y 7.141.632. El catalizador mal incorporador de comonomero puede ser un metaloceno que tenga al menos un ligando ciclopentadienilo de anillo condensado, tal como un ligando indenilo, con sustitución apropiada (por ejemplo, sustitución de alquilo en la posición 1). El catalizador buen incorporador de comonomero se seleccionó de una selección de metalocenos bien conocidos y que, en general, estaban menos estéricamente cargados hacia el extremo frontal de la molécula que el mal incorporador de comonomero. Estos sistemas catalizadores mixtos produjeron copolímeros de polietileno que tenían una distribución de TREF bimodal en la que había dos máximos de elución bien separados entre sí, en consonancia con la presencia de componentes de densidad más alta y más baja. Los catalizadores mixtos también produjeron copolímero de etileno que tenía una distribución del peso molecular más amplia con respecto al copolímero de etileno preparado con cualquiera de los catalizadores de componente de metaloceno único.

Un sistema catalizador mixto que comprende tres catalizadores de metaloceno distintos se desvela en la patente de EE.UU. n.º 6.384.158. Se obtuvieron copolímeros de etileno que tenían mayores distribuciones de pesos moleculares al usar estos sistemas catalizadores para polimerizar etileno con una alfa-olefina tal como 1-hexeno.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0212315 describe un copolímero de etileno lineal que tiene un perfil de distribución de comonomero bimodal o multimodal medido usando técnicas de DSC, TREF o CRYSTAF. Los copolímeros mantienen una alta resistencia al impacto del dardo cuando son soplados en película y son relativamente fáciles de procesar como lo indica un índice de pseudoplasticidad reducido, con respecto a los copolímeros de etileno que tienen un perfil de distribución de comonomero unimodal. Las composiciones de copolímero de etileno ilustrativas, que tienen una relación de los índices de fluidez inferior a 30, se preparan en un solo reactor de fase gaseosa empleando un sistema catalizador mixto que comprende un catalizador de metaloceno y un catalizador de metal de transición tardío.

La patente de EE.UU. n.º 7.534.847 demuestra que el uso de un catalizador de metal de transición a base de cromo da un copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomero bimodal (según lo indicado mediante CRYSTAF) con un $CDBI$ inferior al 50 % en peso (véase la Tabla 1 de la patente de EE.UU. n.º 7.534.847). La patente muestra que los copolímeros pueden tener una distribución del peso molecular de 1 a 8, cantidades significativas de insaturación de grupos vinilo, ramificación de cadena larga y cantidades específicas de grupos

metilo medidas mediante fraccionamiento CRYSTAF.

La patente de EE.UU. n.º 6.932.592 describe copolímeros de etileno de densidad muy baja (es decir, $< 0,916 \text{ g/cm}^3$) producidos con un catalizador de metaloceno bis-Cp voluminoso no unido. Un metaloceno preferente es el dicloruro de bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)circonio. Los ejemplos muestran que, en la fase gaseosa, las versiones soportadas de este catalizador producen copolímero a partir de etileno y 1-hexeno, que tiene un CDBI de entre el 60 y 70 % y una distribución de comonomero bimodal medida mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF).

La patente de EE.UU. n.º 6.420.507 describe un copolímero de etileno de baja densidad que tiene una distribución del peso molecular limitada (es decir, de 1,5 a 3,0) y un perfil de TREF bimodal. La polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa usando un catalizador denominado de "geometría restringida" que tiene un ligando indenilo.

Las patentes de EE.UU. n.º 6.248.845, 6.528.597, 7.381.783 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2008/0108768 desvelan que se puede usar un metaloceno de ligando voluminoso a base de hafnio y una cantidad pequeña de circonio para proporcionar un copolímero de etileno/1-hexeno que tiene un perfil de TREF bimodal. Se enseña que los compuestos precursores de cloruro de hafnio usados para sintetizar los catalizadores de metaloceno voluminosos están contaminados con una cantidad pequeña de cloruro de circonio o se puede añadir deliberadamente cloruro de circonio. Las cantidades de cloruro de circonio presentes varían del 0,1 % en moles al 5 % en moles. Por lo tanto, los catalizadores de hafnoceno finales contienen cantidades pequeñas (es decir, del 0,1 al 5 % en moles) de sus análogos de circonoceno. Dado que los catalizadores a base de circonio pueden tener una actividad superior con respecto a sus análogos de hafnio, es posible que los productos fabricados tengan una contribución significativa de las especies de circonoceno. Si este es el caso, tal vez no sea sorprendente que se produzca un perfil bimodal de TREF. La patente proporciona datos para aplicaciones de películas fundidas y sopladas que muestran que, en comparación con las resinas de tipo Exceed, los polímeros se extruyen más fácilmente, con menor carga del motor, mayor rendimiento y presión de descarga reducida. Las resinas dan una película fundida con altos valores de desgarro y una película soplada con altos valores de impacto del dardo.

Las patentes de EE.UU. n.º 6.956.088, 6.936.675, 7.179.876 y 7.172.816 desvelan que el uso de un catalizador de hafnio de ligando voluminoso "sustancialmente único" proporciona una composición de copolímero de etileno que tiene un CDBI inferior al 55 %, en especial, inferior al 45 % según lo determinado mediante CRYSTAF. Cabe recordar que se espera que los catalizadores de hafnoceno derivados del cloruro de hafnio tengan contaminantes de circonoceno presentes en cantidades bajas. Las patentes de EE.UU. n.º 6.936.675 y 7.179.876 enseñan además que el CDBI podría cambiarse en condiciones de temperatura diferentes cuando se usan catalizadores de hafnoceno. La polimerización a temperaturas inferiores dio un copolímero de etileno que tenía un mayor índice de amplitud de distribución de la composición (CDBI) con respecto a los polímeros obtenidos a temperaturas más altas. Por ejemplo, el uso de los catalizadores de dicloruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio o difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil)hafnio en un reactor de fase gaseosa para la copolimerización de etileno y 1-hexeno a $\leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ dio copolímeros que tenían un CDBI de entre el 20 y el 35 %, en comparación con los valores de CDBI de entre el 40 y el 50 % para los copolímeros obtenidos a 85°C . Los polímeros desvelados pueden, en ciertas relaciones de estiramiento, proporcionar películas que tengan un valor de desgarro en la dirección de la máquina superior a 19.685 g/mm (500 g/mil), una resistencia al impacto por dardo superior a 19.685 g/mm (500 g/mil), así como buena rigidez. Los polímeros también tienen buena capacidad de procesamiento.

La patente de EE.UU. n.º 5.281.679 describe catalizadores de metaloceno de bis-ciclopentadienilo que tienen sustituyentes de carbono secundarios o terciarios en un anillo de ciclopentadienilo. Los catalizadores proporcionan materiales de polietileno con un peso molecular más amplio durante la polimerización en fase gaseosa.

Los catalizadores de metaloceno de ligando voluminoso unidos cíclicos se describen en las patentes de EE.UU. n.º 6.339.134 y 6.388.115, que facilitan el procesamiento de los polímeros de etileno.

Se usa un catalizador de hafnoceno en la patente de EE.UU. n.º 7.875.690 para dar un copolímero de etileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa. El copolímero tiene lo que se denomina "distribución de composición ortogonal amplia", que confiere mejores propiedades físicas y niveles bajos de fracciones extraíbles. Una distribución de composición ortogonal amplia es aquella en la que el comonomero se incorpora predominantemente en las cadenas de alto peso molecular. Los copolímeros tenían una densidad de al menos $0,927 \text{ g/cm}^3$. Los copolímeros de polietileno que tienen una distribución de composición ortogonal amplia de forma similar pero una densidad inferior se describen en la patente de EE.UU. n.º 8.084.560 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0040041A1. De nuevo, se emplea un catalizador de hafnoceno en un reactor de fase gaseosa para dar el copolímero de etileno.

La patente de EE.UU. n.º 5.525.689 también desvela el uso de un catalizador de metaloceno a base de hafnio para su uso en la polimerización de olefinas. Los polímeros tenían un índice I_{10}/I_2 de 8 a 50, una densidad de 0,85 a $0,92 \text{ g/cm}^3$, una PM_p/PM_n de hasta 4,0, y se prepararon en fase gaseosa.

La patente de EE.UU. n.º 8.114.946 desvela copolímeros de etileno que tienen una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) que varía de 3,36 a 4,29, una incorporación inversa de comonomero y que contienen niveles bajos de ramificación de cadena larga. Las relaciones de los índices de fluidez de los polímeros desvelados están, en general, por debajo de aproximadamente 30. Se usa un catalizador de metalloceno de ciclopentadienilo/fluorenilo unido que tiene un grupo colgante insaturado para preparar los copolímeros de etileno. La solicitud de patente no menciona las películas ni las propiedades de las películas.

La patente de EE.UU. n.º 6.469.103 trata de composiciones de copolímero de etileno que comprenden un primer y un segundo componente de copolímero de etileno. Los componentes individuales se definen usando métodos analíticos de ATREF-DV que muestran una estructura bimodal o multimodal con respecto a la colocación de comonomeros. Las composiciones tienen un valor de I_{10}/I_2 superior a 6,6 y una distribución del peso molecular relativamente limitada (es decir, la PM_p/PM_n es inferior o igual a 3,3) en consonancia con la presencia de ramificación de cadena larga. Los polímeros se preparan usando un sistema de reactor de doble solución con catalizadores mixtos.

En la patente de EE.UU. n.º 6.319.989, se describe un proceso de preparación de composiciones de polímero de etileno que incluyen el uso de al menos dos reactores de la polimerización. Los copolímeros de etileno tienen una distribución del peso molecular superior a 4,0 y muestran dos máximos cuando se someten a un fraccionamiento de análisis por cristalización (CRYSTAF).

La patente de EE.UU. n.º 6.462.161 describe el uso de un catalizador de tipo de geometría restringida o un catalizador de metalloceno bis-Cp unido para producir, en un solo reactor, una composición de poliolefina que tiene ramificación de cadena larga y un máximo de peso molecular que se produce en la parte de la composición que tiene el contenido de comonomero más alto (es decir, una distribución inversa del comonomero). Las composiciones preparadas con un catalizador de geometría restringida tienen perfiles de TREF multimodales y distribuciones de peso molecular relativamente limitadas (por ejemplo, las resinas ilustrativas tienen una PM_p/PM_n de 2,19 a 3,4, véase la Tabla 1 del apartado de ejemplos de la patente de EE.UU. n.º 6.462.161). Las composiciones preparadas con un catalizador de metalloceno bis-Cp unido tienen perfiles de TREF complejos y una distribución del peso molecular algo más amplia (por ejemplo, las resinas ilustrativas tienen una PM_p/PM_n de 3,43 o 6,0, véase la Tabla 1 del apartado de ejemplos de la patente de EE.UU. n.º 6.462.161).

En la patente de EE.UU. n.º 7.968.659, se enseñan copolímeros de etileno que tienen un índice de fluidez de 1,0 a 2,5, una PM_p/PM_n de 3,5 a 4,5, un módulo elástico de fusión G' ($G'=500$ Pa) de 40 a 150 Pa y una energía de activación de flujo (E_a) en el intervalo de 28 a 45 kJ/mol. Se usan catalizadores de geometría restringida para preparar las composiciones poliméricas en la fase gaseosa.

La patente de EE.UU. n.º 7.521.518 describe el uso de un catalizador de geometría restringida para dar una composición de copolímero de etileno que tiene una distribución de comonomero inversa determinada mediante varios parámetros de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) y una distribución del peso molecular de 2 a 10.

La patente de EE.UU. n.º 5.874.513 describe que el uso de una mezcla de componentes que dan lugar a un catalizador de metalloceno soportado puede, en un reactor de fase gaseosa, dar un copolímero de etileno con una homogeneidad de distribución del comonomero reducida. La patente define un parámetro de distribución de la composición C_b que es representativo de la distribución de los comonomeros dentro de la composición polimérica. El análisis de TREF de la composición de copolímero mostró una distribución bimodal.

La patente de EE.UU. n.º 6.441.116 desvela una película que comprende un copolímero de etileno con una curva de distribución de la composición obtenida mediante TREF que tiene cuatro zonas distintas, incluyendo una zona de definición de máximo que se atribuye a un componente altamente ramificado.

En la patente de EE.UU. n.º 5.487.938, se desvela un copolímero de etileno/alfa-olefina producido con un catalizador de Ziegler-Natta y que tiene más de aproximadamente el 17 por ciento en peso de una fracción de alta densidad, determinada mediante métodos de análisis de TREF y una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) inferior a aproximadamente 3,6. La fracción de alta densidad tiene poca ramificación de cadena corta, mientras que el resto de la composición de copolímero se denomina fracción que contiene ramificación de cadena corta. Por lo tanto, los datos coinciden con una distribución bimodal de la incorporación de comonomero en el copolímero de etileno.

La patente de EE.UU. n.º 6.642.340 describe un copolímero de etileno que tiene una relación específica entre una relación de los índices de fluidez y la tensión en fusión. Los polímeros comprenden además entre el 0,5 y el 8 % en peso de un componente que se eluye a no menos de 100 °C en un análisis de TREF.

El uso de catalizadores de fosfinimina para la polimerización de olefinas en fase gaseosa es la materia objeto de la patente de EE.UU. n.º 5.965.677. El catalizador de fosfinimina es un compuesto organometálico que tiene un ligando fosfinimina, un ligando del tipo ciclopentadienilo y dos ligandos activables, y que está soportado sobre un soporte en partículas adecuado, tal como sílice. Los catalizadores ilustrados tenían la fórmula $CpTi(N=P(tBu)_3)_2X_2$, en la que X

era Cl, Me o Cl y -O-(2,6-iPr-C₆H₃), y Cp es ciclopentadienilo.

En la solicitud de patente CA en trámite junto con la presente n.º 2.734.167 se demostró que los catalizadores de fosfinimina adecuadamente sustituidos daban copolímeros de distribución del peso molecular limitada que, cuando se transformaron en película, mostraban un buen equilibrio de las propiedades ópticas y físicas.

Los polímeros y las películas fabricados en fase gaseosa usando diversos catalizadores de sitio único, incluyendo los denominados catalizadores de "fosfinimina", se desvelaron en Advances in Polyolefins II, Napa, California – 24 de octubre - 27, 1999 ("Development of NOVA's Single Site Catalyst Technology for use in the Gas Phase Process"- I. Coulter; D. Jeremic; A. Kazakov; I. McKay).

En una divulgación realizada en la 2002 Canadian Society for Chemistry Conference ("Cyclopentadienyl Phosphinimine Titanium Catalysts - Structure, Activity and Product Relationships in Heterogeneous Olefin Polymerization." R. P. Spence; I. McKay; C. Carter; L. Koch; D. Jeremic; J. Muir; A. Kazakov. NOVA Research and Technology Center, CIC, 2002), se demostró que los catalizadores de fosfinimina que portaban ligandos de ciclopentadienilo e indenilo sustituidos de forma diversa eran activos hacia la polimerización en fase gaseosa de etileno cuando estaban en forma soportada.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2008/0045406 desvela un catalizador de fosfinimina soportado que comprende un ligando indenilo sustituido con C₆F₅. El catalizador se activó con un activador iónico que tenía un protón activo para su uso en la polimerización de etileno con 1-hexeno.

La publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2006/0122054 desvela el uso de una formulación de doble catalizador, un componente de la que es un catalizador de fosfinimina que tiene un ligando indenilo sustituido con n-butilo. La patente se dirige a la formación de resinas bimodales adecuadas para su aplicación en tuberías.

Divulgación de la invención

Los presentes inventores informan que un sistema catalizador de la polimerización que comprende un único catalizador de fosfinimina puede proporcionar un copolímero de etileno que tiene un perfil de distribución de comonomero multimodal y una distribución del peso molecular media cuando se usa en un único reactor. La invención mitiga la necesidad de mezclas de polímeros, catalizadores mixtos o tecnologías de reactores mixtos en la formación de resina de polietileno que es fácil de procesar y tiene un buen equilibrio de propiedades físicas.

Se proporciona un copolímero de etileno que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, copolímero que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ de 45 % en peso a 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple la siguiente relación: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)].

Se proporciona un copolímero de etileno que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, copolímero que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)] y $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.

Se proporciona un copolímero de etileno que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, copolímero que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)] y $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°.

Se proporciona un copolímero de etileno que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, copolímero que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)] y $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 50° a 70°; y $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.

5 Se proporciona un proceso de la polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple la siguiente relación: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)]; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

15 Se proporciona un proceso de la polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)]; y δ^{XO} ≤ 83,0 - 1,25 (CDBI₅₀) / (PM_p/PM_n); en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

25 Se proporciona un proceso de la polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)]; y δ^{XO} ≤ 80,7 - (CDBI₅₀) / (PM_p/PM_n) a un δ^{XO} de 55° a 70°; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

40 Se proporciona un proceso de la polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (M_n)]; δ^{XO} ≤ 80,7 - (CDBI₅₀) / (PM_p/PM_n) a un δ^{XO} de 55° a 70°; y δ^{XO} ≤ 83,0 - 1,25 (CDBI₅₀) / (PM_p/PM_n); en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

50 Se proporciona una capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 7874,02 g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, un módulo secante en TD al 1 % superior a 175 MPa y una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,75 o inferior, capa de película que comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 50 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple la siguiente relación: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)].

60 Se proporciona una capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 7874,02 g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, un módulo secante en TD al 1 % superior a 175 MPa y una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,75 o inferior, capa de película que comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 50 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)]; y δ^{XO}

$\leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.

Se proporciona una capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 7874,02 g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, un módulo secante en TD al 1 % superior a 175 MPa y una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,75 o inferior, capa de película que comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ del 50 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$; y $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°.

Se proporciona una capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 7874,02 g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, un módulo secante en TD al 1 % superior a 175 MPa y una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,75 o inferior, capa de película que comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I_2) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado por GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$ del 50 % en peso al 75 % en peso según lo determinado por TREF, y que cumple las siguientes relaciones: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$; $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°; y $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1A muestra un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) y el perfil de un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 1B muestra un análisis de fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) y el perfil de un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 muestra una cromatografía de permeación en gel (GPC) con detección del índice de refracción, de un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 muestra una cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojo por transformada de Fourier (GPC-FTIR) obtenida para un copolímero de etileno preparado de acuerdo con la presente invención. El contenido de comonomero, que se muestra como el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbonos (eje y), se da en relación con el peso molecular del copolímero (eje x). La línea de pendiente ascendente (de izquierda a derecha) es la ramificación de cadena corta (en ramas de cadena corta por 1000 átomos de carbono) determinada mediante FTIR. Como se puede ver en la figura, el número de ramas de cadena corta aumenta a pesos moleculares superiores y, por lo tanto, se dice que la incorporación de comonomero está "invertida".

La Figura 4A muestra gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja de las resinas de copolímero de etileno comparativas n.º 1 y 2 según lo determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA).

La Figura 4B muestra gráficas del ángulo de fase frente al módulo complejo y el ángulo de fase frente a la viscosidad compleja par el copolímero de etileno de la invención y para copolímeros de etileno comparativos n.º 3 y 7 según lo determinado mediante DMA.

La Figura 5 muestra un gráfico de la ecuación $PM_p/PM_n = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$. Los valores de la ecuación 72 $[(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$ (eje y) se representan frente a los valores de PM_p/PM_n correspondientes (eje x) para las resinas 1-6, así como para varias resinas disponibles en el mercado que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³.

La Figura 6 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 83 - 1,25 (CDBI_{50})/(PM_p/PM_n)$. Los valores de la ecuación 80 - 1,25 $(CDBI_{50})/(PM_p/PM_n)$ (eje x) se representan frente a los valores de ángulo de fase de cruce (δ^{XO}) (eje y) correspondiente para las resinas de la invención 1-6, así como para varias resinas disponibles en el mercado que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³.

La Figura 7 muestra un gráfico de la ecuación: $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50})/(PM_p/PM_n)$. Los valores de la ecuación 80,7- $(CDBI_{50})/(PM_p/PM_n)$ (eje x) se representan frente a los valores de ángulo de fase de cruce (δ^{XO}) (eje y) correspondiente para las resinas 1-6 de la invención, así como para varias resinas disponibles en el mercado que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³. Las líneas discontinuas muestran qué resinas tienen un valor δ^{XO} de entre 55° y 70°.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención proporciona copolímeros de etileno que tienen una relación de los índices de fluidez relativamente alto y un perfil multimodal en un gráfico de fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF). Los copolímeros pueden convertirse en una película que tiene altos valores de impacto del dardo y buenas propiedades de rigidez bajo presiones reducidas del extrusor y a buenas velocidades de producción.

Sistema catalizador de la polimerización

El sistema catalizador de la polimerización usado en la presente invención comprenderá un catalizador de metal de transición único, pero puede comprender componentes adicionales tales como, pero sin limitación, uno o varios soportes, activador/es de catalizador y modificador/es de catalizador. La expresión "catalizador de metal de transición único" y las expresiones similares significa que, durante la preparación del sistema catalizador de la polimerización, se incluye solo un tipo de catalizador de metal de transición activo, y se excluyen los sistemas catalizadores de la polimerización que comprenden dos o más catalizadores de metal de transición activos diferentes tales como catalizadores mixtos y catalizadores dobles.

Preferentemente, el catalizador de metal de transición es un catalizador organometálico basado en un metal de transición del grupo 4. Por catalizador organometálico, se entiende que el catalizador tendrá al menos un ligando dentro de la esfera de coordinación del metal de transición que está unido al metal a través de al menos un enlace carbono-metal. Dichos catalizadores se pueden denominar en conjunto "catalizadores de metal de transición orgánico" o "catalizadores de metal de transición del grupo 4 orgánico" cuando se basan en un metal del grupo 4.

Preferentemente, el catalizador de metal de transición orgánico es un catalizador de sitio único basado en un metal del grupo 4 (donde el número se refiere a las columnas de la Tabla Periódica del Elementos usando la nomenclatura IUPAC). Esto incluye titanio, hafnio y circonio. Los catalizadores de metales de transición orgánicos más preferidos son complejos de metales del grupo 4 en su estado de oxidación más elevado.

Un catalizador de metal de transición orgánico particular que es especialmente útil en la presente invención es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico que comprende además un ligando de fosfinimina. Cualquier catalizador/compuesto/complejo organometálico que tenga un ligando de fosfinimina y que se pueda usar para preparar las composiciones copoliméricas definidas y descritas más adelante (en el apartado titulado "La composición de copolímero de etileno") se contempla para su uso en la presente invención. En la presente invención, los catalizadores de metales de transición orgánicos que tienen al menos un ligando de fosfinimina y que son activos en la polimerización de olefinas a polímeros se denominan "catalizadores de fosfinimina".

Los catalizadores de metales de transición normalmente requieren la activación por una o más especies cocatalíticas o activadoras del catalizador para proporcionar polímero. Por consiguiente, los catalizadores de la polimerización de metales de transición a veces se denominan "precatalizadores".

En una realización preferida de la invención, un catalizador de fosfinimina se define por la fórmula: $L(PI)MX_2$, en la que M es un metal de transición del grupo 4 seleccionado de Ti, Hf, Zr; PI es un ligando fosfinimina; L es un ligando del tipo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido; y X es un ligando activable.

En una realización preferida de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de fosfinimina que no está unido o no forma un puente con otro ligando dentro de la esfera de coordinación metálica del catalizador de fosfinimina, tal como, por ejemplo, un ligando de tipo ciclopentadienilo.

En una realización preferida de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de tipo ciclopentadienilo que no está unido o no forma un puente con otro ligando dentro de la esfera de coordinación metálica del catalizador de fosfinimina, tal como, por ejemplo, un ligando de fosfinimina.

El ligando de fosfinimina se define por la fórmula: $R^1_3P=N-$, en la que cada R^1 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; un radical hidrocarbilo C_{1-20} que no está sustituido o está sustituido además por uno o más átomos de halógeno; un radical alquilo C_{1-20} ; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ; un radical amido; un radical sililo; y un radical germanilo; P es fósforo y N es nitrógeno (que se une al metal M).

En una realización de la invención, el ligando fosfinimina se escoge de modo que cada R^1 es un radical hidrocarbilo. En una realización particular de la invención, el ligando de fosfinimina es tri-(*terc*-butil)fosfinimina (es decir, en el que cada R^1 es un grupo butilo terciario o grupo *t*-Bu para abreviar).

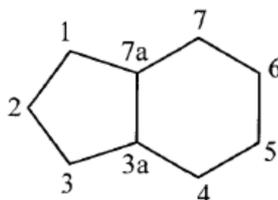
Como se usa en el presente documento, la expresión ligando "de tipo ciclopentadienilo" pretende incluir ligandos que contienen al menos un anillo de cinco átomos carbonos que está unido al metal mediante unión η -5 (o, en algunos casos, η -3). Por lo tanto, la expresión "de tipo ciclopentadienilo" incluye, por ejemplo, ciclopentadienilo no sustituido, ciclopentadienilo sustituido una o varias veces, indenilo no sustituido, indenilo sustituido una o varias veces, fluorenilo no sustituido y fluorenilo sustituido una o varias veces. También se contemplan versiones hidrogenadas de los ligandos de indenilo y fluorenilo para su uso en la presente invención, siempre que el anillo de cinco átomos carbonos que se une al metal mediante la unión η -5 (o, en algunos casos, η -3) permanezca intacto. Los sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo, un ligando de indenilo (o una versión hidrogenada del mismo) y un ligando de fluorenilo (o una versión hidrogenada del mismo) se pueden seleccionar del grupo que consiste en un radical hidrocarbilo C_{1-30} (cuyo radical hidrocarbilo puede estar no sustituido o sustituido además, por ejemplo, por un haluro y/o un grupo hidrocarbilo; por ejemplo, un radical hidrocarbilo C_{1-30} sustituido adecuado es un

grupo pentafluorobencilo, tal como $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$); un átomo de halógeno; un radical alcoxi C_{1-8} ; un radical arilo o ariloxi C_{6-10} (cada uno de los cuales puede estar sustituido además, por ejemplo, por un grupo haluro y/o hidrocarbilo); un radical amido que no está sustituido o está sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfido que no está sustituido o está sustituido con hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical sililo de fórmula $-\text{Si}(\text{R}')_3$, en la que cada R' se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ; y un radical germanilo de fórmula $-\text{Ge}(\text{R}')_3$, en la que R' es como se ha definido directamente con anterioridad.

La expresión "grupo arilo perfluorado" significa que cada átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono en un grupo arilo se ha reemplazado por un átomo de flúor, como se entiende bien en la técnica (por ejemplo, un grupo fenilo perfluorado o un sustituyente tiene la fórmula $-\text{C}_6\text{F}_5$).

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de butilo terciario.

Un ligando de indenilo (o "Ind" para abreviar) como se define en la presente invención tendrá átomos de carbono estructurales con el esquema de numeración proporcionado a continuación, de manera que la ubicación de un sustituyente pueda identificarse fácilmente.



En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido individualmente y un ligando de fosfinimina que está sustituido con tres sustituyentes de butilo terciario.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una o varias veces en el que el sustituyente se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo bencilo sustituido o no sustituido (es decir, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$). Los sustituyentes adecuados para el grupo alquilo, arilo o bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, R^2 -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo que tendrá al menos un sustituyente en la posición 1 ($1-\text{R}^2$), en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, $1-\text{R}^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 está en la posición 1 del ligando de indenilo y es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido. Los sustituyentes adecuados para un grupo R^2 alquilo, R^2 arilo o R^2 bencilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en grupos alquilo, grupos arilo, grupos alcoxi, grupos ariloxi, grupos alquilarilo (por ejemplo, un grupo bencilo), grupos arilalquilo y grupos haluro.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando indenilo sustituido una vez, $1-\text{R}^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo alquilo sustituido (parcial/completamente) con haluro, un grupo bencilo sustituido (parcial/completamente) con haluro o un grupo arilo sustituido (parcial/completamente) con haluro.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, $1-\text{R}^2$ -Indenilo, en el que el sustituyente R^2 es un grupo bencilo sustituido (parcialmente/completamente) con haluro.

Cuando está presente en un ligando indenilo, un grupo bencilo puede estar parcial o totalmente sustituido con átomos de haluro, preferentemente átomos de fluoruro. El grupo arilo del grupo bencilo puede ser un grupo arilo perfluorado, un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,6 (es decir, *orto*), un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,4,6 (es decir, *orto/para*) o un grupo fenilo sustituido con fluoro en 2,3,5,6 (es decir, grupo *orto/meta*), respectivamente. El grupo bencilo está, en una realización de la invención, situado en la posición 1 del ligando de indenilo.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tendrá un ligando de indenilo sustituido una vez, 1-R²-Indenilo, en el que el sustituyente R² es un grupo pentafluorobencilo (C₆F₅CH₂-).

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R²-(Ind))M(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que R² es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en la que los sustituyentes para el grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan del grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R²-(Ind))M(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que R² es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de fluoruro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R²-(Ind))M(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que R² es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de haluro; M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-R²-(Ind))Ti(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que R² es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo y, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo y el grupo bencilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con al menos un átomo de fluoruro; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-C₆F₅CH₂-Ind)M(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que M es Ti, Zr o Hf; y X es un ligando activable.

En una realización de la invención, el catalizador de fosfinimina tiene la fórmula: (1-C₆F₅CH₂-Ind)Ti(N=P(t-Bu)₃)X₂, en la que X es un ligando activable.

Otros catalizadores de metales de transición orgánicos que también se pueden contemplar para su uso en la presente invención incluyen catalizadores de metaloceno (que tienen dos ligandos de tipo ciclopentadienilo) y catalizadores de geometría restringida (que tienen un ligando de tipo amido y un ligando de tipo ciclopentadienilo). Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de metaloceno, que pueden ser útiles o no, se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. n.º 4.808.561; 4.701.432; 4.937.301; 5.324.800; 5.633.394; 4.935.397; 6.002.033 y 6.489.413, que se incorporan en el presente documento por referencia. Algunos ejemplos no limitantes de los catalizadores de geometría restringida, que pueden o no ser útiles, se pueden encontrar en las patentes de EE.UU. n.º 5.057.475; 5.096.867; 5.064.802; 5.132.380; 5.703.187 y 6.034.021, estando todas ellas incorporadas por referencia en el presente documento en su totalidad.

En la presente invención, el término "activable", significa que el ligando X puede escindirarse del centro metálico M a través de una reacción de protonólisis o extraerse del centro metálico M mediante compuestos activadores de catalizadores ácidos o electrófilos adecuados (también conocidos como compuestos "cocatalizadores"), respectivamente, cuyos ejemplos se describen a continuación. El ligando X activable puede transformarse también en otro ligando que se escinde o se extrae del centro metálico M (por ejemplo, un haluro puede convertirse en un grupo alquilo). Sin desear quedar vinculados a teoría alguna, las reacciones de protonólisis o extracción generan un centro metálico "catiónico" activo que puede polimerizar olefinas.

En las realizaciones de la presente invención, el ligando activable X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C₁₋₁₀; un radical alcoxi C₁₋₁₀; y un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀, en el que cada uno de los radicales hidrocarbilo, alcoxi, arilo u óxido de arilo puede estar no sustituido o sustituido además con uno o más halógenos u otro grupo; un radical alquilo C₁₋₈; alcoxi C₁₋₈, arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido o fosfido, pero cuando X no sea un ciclopentadienilo. También pueden unirse dos ligandos X entre sí y formar, por ejemplo, un ligando dieno sustituido o no sustituido (por ejemplo, 1,3-butadieno); o un grupo que contiene un heteroátomo deslocalizado tal como un grupo acetato o acetamidinato. En una realización conveniente de la invención, cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de haluro, un radical alquilo C₁₋₄ y un radical bencilo.

Los ligandos activables particularmente adecuados son monoaniónicos, tales como un haluro (por ejemplo, cloruro) o un hidrocarbilo (por ejemplo, metilo, bencilo).

El activador de catalizador (o simplemente el "activador" para abreviar) usado para activar el catalizador de la polimerización de fosfinimina puede ser cualquier activador adecuado que incluya uno o más activadores seleccionados del grupo que consiste en alquilaluminoxanos y activadores iónicos, opcionalmente junto con un agente alquilante.

Sin desear quedar vinculados a teoría alguna, se cree que los alquilaluminoxanos son compuestos de aluminio complejos de fórmula:



en la que cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Opcionalmente, se puede añadir un fenol impedido al alquilaluminoxano para proporcionar una relación molar de Al^1 :fenol impedido de 2:1 a 5:1 cuando está presente el fenol impedido.

En una realización de la invención, R^3 del alquilaluminoxano, es un radical metilo y m es de 10 a 40.

Los alquilaluminoxanos se usan normalmente en un exceso molar sustancial en comparación con la cantidad de metal de transición del grupo 4 en el compuesto/complejo organometálico. Las relaciones molares de Al^1 :metal de transición del grupo 4 pueden ser de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 10.000:1, preferentemente de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 500:1.

En una realización de la invención, el activador de catalizador es metilaluminoxano (MAO).

En una realización de la invención, el activador de catalizador es metilaluminoxano modificado (MMAO).

Es bien conocido en la técnica que el alquilaluminoxano puede desempeñar funciones dobles tanto como alquilante como activador. Por consiguiente, se suele usar un activador de alquilaluminoxano en combinación con ligandos activables tales como halógenos.

Como alternativa, el activador de catalizador de la presente invención puede ser una combinación de un agente alquilante (que también puede servir como neutralizante) con un activador capaz de ionizar el catalizador de metal de transición del grupo 4 (es decir, un activador iónico). En este contexto, el activador puede escogerse de entre uno o más de alquilaluminoxano y/o un activador iónico, puesto que un alquilaluminoxano puede servir tanto como activador como agente alquilante.

Cuando está presente, el agente alquilante puede seleccionarse del grupo que consiste en $(R^4)_pMgX^{2-p}$, en el que X^2 es un haluro y cada R^4 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-10} y p es 1 o 2; R^4Li , en el que R^4 es como se ha definido anteriormente, $(R^4)_qZnX^{2-q}$, en el que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno and q es 1 o 2; $(R^4)_sAl^2X^{2-s}$, en el que R^4 es como se ha definido anteriormente, X^2 es halógeno y s es un número entero de 1 a 3. Preferentemente, en los compuestos anteriores, R^4 es un alquilo C_{1-4} y X^2 es cloro. Los compuestos disponibles en el mercado incluyen trietilaluminio (TEAL), cloruro de dietilaluminio (DEAC), dibutilmagnesio $((Bu)_2Mg)$, y butiletilmagnesio $(BuEtMg$ o $BuMgEt)$. Los alquilaluminoxanos también se pueden usar como agentes alquilantes.

El activador iónico puede seleccionarse del grupo que consiste en: (i) compuestos de fórmula $[R^5]+[B(R^6)_4]^-$ en la que B es un átomo de boro, R^5 es un catión aromático C_{5-7} cíclico o un catión de trifenilmetilo, y cada R^6 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están no sustituidos o sustituidos con de 3 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C_{1-4} que está no sustituido o sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de fórmula $--Si--(R^7)_3$; en la que cada R^7 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C_{1-4} ; e (ii) compuestos de fórmula $[(R^8)_tZH]^+[B(R^6)_4]^-$, en la que 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^8 se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo C_{1-8} , un radical fenilo que está no sustituido o sustituido con hasta tres radicales alquilo C_{1-4} o un R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical de anilinio y R^6 es como se ha definido anteriormente; e (iii) compuestos de fórmula $B(R^6)_3$, en la que R^6 es como se ha definido anteriormente.

En los compuestos anteriores, preferentemente, R^6 es un radical pentafluorofenilo, y R^5 es un catión trifenilmetilo, Z es un átomo de nitrógeno y R^8 es un radical alquilo C_{1-4} o R^8 tomado junto con el átomo de nitrógeno forma un radical de anilinio que está sustituido con dos radicales alquilo C_{1-4} .

Ejemplos de compuestos capaces de ionizar el catalizador de metal de transición incluyen los siguientes compuestos: Trietilamonio-tetra(fenil)boro, tripropilamonio-tetra(fenil)boro, tri(n-butil)amonio-tetra(fenil)boro, trimetilamonio-tetra(otolil)boro, trimetilamonio-tetra(o-tolil)boro, tributilamonio-tetra(pentafluorofenil)boro, tripropilamonio-tetra (o,p-dimetilfenil)boro, tributilamonio-tetra(m,m-dimetilfenil)boro, tributilamonio-tetra(p-trifluorometilfenil)boro, tributilamonio-tetra(pentafluorofenil)boro, tri(n-butil)amonio-tetra(o-tolil)boro, *N,N*-dimetilnilinio-tetra(fenil)boro, *N,N*-dietilanilinio-tetra(fenil)boro, *N,N*-dietilanilinio-tetra(fenil)n-butilboro, *N,N*-2,4,6-

pentametilanilinio-tetra(fenil)boro, di-(isopropil)amonio-tetra(pentafluorofenil)boro, dicitclohexilamonio-tetra(fenil)boro, trifenilfosfonio-(tetra)fenil)boro, tri(metilfenil)fosfonio-tetra(fenil)boro, tri(dimetilfenil)fosfonio-tetra(fenil)boro, borato de tropilio-tetraquispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio-tetraquispentafluorofenilo, borato de benceno(diazonio)-tetraquispentafluorofenilo, borato de tropilio-feniltrispentafluorofenilo, borato de trifenilmetilio-feniltrispentafluorofenilo, borato de benceno(diazonio)feniltrispentafluorofenilo, borato de tropilio-tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenilo), borato de trifenilmetilio-tetraquis(2,3,5,6-tetrafluorofenilo), borato de benceno(diazonio)tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo), borato de tropilio-tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo), borato de benceno(diazonio)tetraquis(3,4,5-trifluorofenilo), borato de tropilio-tetraquis(1,2,2-trifluoroetenil)borato, borato de trofenilmetilio-tetraquis(1,2,2-trifluoroetenilo), borato de benceno(diazonio)tetraquis(1,2,2-trifluoroetenilo), borato de tropilio-tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo), borato de trifenilmetilio-tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo) y borato de benceno(diazonio)tetraquis(2,3,4,5-tetrafluorofenilo).

Los activadores disponibles en el mercado que son capaces de ionizar el catalizador de metal de transición incluyen:

borato de *N,N*-dimetilaniilotetraquispentafluorofenilo ("[Me₂NHPh][B(C₆F₅)₄]");
 Borato de trifenilmetilio-tetraquispentafluorofenilo ("[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]"); y
 y trispentafluorofenilboro.

En una realización de la invención, los compuestos activadores iónicos se pueden usar en cantidades que proporcionan una relación molar del metal de transición del grupo 4 con respecto al boro que será de 1:1 a 1:6.

Opcionalmente, se pueden usar mezclas de alquilaluminoxanos y activadores iónicos como activadores para el catalizador de fosfinimina.

En la presente invención, el sistema catalizador de la polimerización comprenderá, preferentemente, un soporte inerte (nota: el término "soporte" y la expresión "soporte inerte" se usan indistintamente en la presente invención). En una realización particular de la invención, el sistema catalizador de la polimerización comprende un catalizador de fosfinimina que está soportado sobre un soporte inerte.

El soporte inerte usado en la presente invención puede ser cualquier soporte conocido en la técnica que sea adecuado para su uso con catalizadores de la polimerización. Por ejemplo, el soporte puede ser cualquier material de soporte poroso o no poroso, tal como talco, óxidos inorgánicos, cloruros inorgánicos, aluminofosfatos (es decir AlPO₄) y soportes poliméricos (por ejemplo, poliestireno, etc.). Por consiguiente, los soportes incluyen óxidos de metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14, en general, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxido de magnesio, cloruro de magnesio, circonia, titanía, arcilla (por ejemplo, montmorillonita) y mezclas de los mismos.

También se pueden usar soportes aglomerados tales como aglomerados de sílice y arcilla, como soporte en la presente invención.

Los soportes se usan, en general, en forma calcinada. Un soporte de óxido inorgánico, por ejemplo, contendrá grupos hidroxilo de superficie ácida que reaccionarán con un catalizador de la polimerización. Antes de su uso, el óxido inorgánico puede deshidratarse para eliminar el agua y reducir la concentración de los grupos hidroxilo de la superficie. La calcinación o deshidratación de un soporte es bien conocida en la técnica. En una realización de la invención, el soporte se calina a temperaturas superiores a 200 °C, o superiores a 300 °C, o superiores a 400 °C, o superiores a 500 °C. En otras realizaciones, el soporte se calina de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1.000 °C, o de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C. El soporte resultante puede estar exento de agua adsorbida y puede tener un contenido de hidroxilo superficial de aproximadamente 0,1 a 5 mmol/g de soporte, o de 0,5 a 3 mmol/g. La cantidad de grupos hidroxilo en un soporte de sílice se puede determinar de acuerdo con el método desvelado por J. B. Peri y A. L. Hensley Jr., en *J. Phys. Chem.*, 72 (8), 1968, pág. 2926.

El material de soporte, en especial, un óxido inorgánico, normalmente tiene un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0 cm³/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 μm. En una realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 cm³/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 μm. En otra realización más específica, el material de soporte tiene un área superficial de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3,0 cm³/g y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm.

El material de soporte, en especial, un óxido inorgánico, tiene normalmente un tamaño medio de poro (es decir, diámetro de poro) de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 Angstroms (Å). En una realización más específica, el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å. En otra realización más específica, el material de soporte tiene un tamaño medio de poro de aproximadamente 75 a aproximadamente 350 Å.

El área superficial y el volumen de poro de un soporte se pueden determinar por adsorción de nitrógeno de acuerdo con técnicas B.E.T., que son bien conocidas en la técnica y se describen en *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, pág. 309-319.

5 Un soporte de sílice que es adecuado para su uso en la presente invención tiene un área superficial alta y es amorfo. Únicamente a modo de ejemplo, las sílices útiles están disponibles en el mercado con la marca registrada de Sylopol® 958, 955 y 2408 de Davison Catalysts, una división de W. R. Grace & Company, y ES-70W de Ineos Silica.

10 Pueden prepararse soportes de aglomerado que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico usando una serie de técnicas bien conocidas en la materia, incluyendo granulación, extrusión, secado o precipitación, secado por pulverización, conformación en perlas en un tambor de recubrimiento rotatorio y similares. También se puede usar una técnica de nodulización. Los métodos de fabricación de soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico incluyen el secado por pulverización de una suspensión de un mineral de arcilla y un
15 óxido inorgánico. Los métodos de fabricación de soportes aglomerados que comprenden un mineral de arcilla y un óxido inorgánico se desvelan en las patentes de EE.UU. n.º 6.686.306; 6.399.535; 6.734.131; 6.559.090 y 55 6.958.375.

20 Un aglomerado de arcilla y óxido inorgánico que es útil en la presente invención puede tener las siguientes propiedades: un área superficial de aproximadamente 20 a aproximadamente 800 m²/g, preferentemente de 50 a aproximadamente 600 m²/g; partículas con una densidad aparente de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 1 60 g/ml, preferentemente de aproximadamente 0,20 a aproximadamente 0,75 g/ml; un diámetro medio de poro de aproximadamente 30 a aproximadamente 300 Angstroms (Å), preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 Å; un volumen total de poro de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 2,0 cm³/g,
25 preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,8 cm³/g; y un tamaño medio de partícula de aproximadamente 4 a 250 micrómetros (µm), preferentemente de aproximadamente 8 a 100 micrómetros.

30 Como alternativa, se puede tratar un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice, con una o más sales del tipo: Zr(SO₄)₂•4H₂O, ZrO(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃ como se enseña en la solicitud de patente canadiense en trámite junto con la presente 2.716.772. También se contemplan soportes que han sido tratados químicamente de otro modo para su uso con los catalizadores y procesos de la presente invención.

35 La presente invención no se limita a un procedimiento en particular para soportar un catalizador de metal de transición u otros componentes del sistema catalizador. Los procesos de depósito de dichos catalizadores (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina), así como un activador de catalizador sobre un soporte son bien conocidos en la técnica (para consultar algunos ejemplos no limitantes de métodos de soporte de catalizador, véase "Supported Catalysts" de James H. Clark y Duncan J. Macquarrie, publicado en línea el 15 de noviembre de 2002 en the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Copyright© 2001 de John Wiley & Sons, Inc.; para consultar algunos métodos no limitantes para soportar un catalizador de metal de transición orgánico, véase la patente de EE.UU. n.º 5.965.677). Por ejemplo, se puede añadir un catalizador de metal de transición (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina) a un soporte mediante coprecipitación con el material de soporte. El activador puede añadirse al soporte antes y/o después del catalizador de metal de transición o junto con el catalizador de metal de transición. Opcionalmente, el activador puede añadirse a un catalizador de metal de transición soportado *in situ* o puede añadirse un catalizador de metal de transición al soporte *in situ* o puede añadirse un catalizador de metal de transición a un activador soportado *in situ*. Un catalizador de metal de transición puede suspenderse o disolverse en un diluyente o disolvente adecuado y después añadirse al soporte. Los disolventes o diluyentes adecuados incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos y aceite mineral. Un catalizador de metal de transición, por ejemplo, se puede añadir al soporte sólido, en forma de un sólido, una solución o suspensión, seguido de la adición del activador en forma sólida o en forma de una solución o suspensión. El catalizador de metal de transición (por ejemplo, catalizador de fosfinimina), el activador de catalizador y el soporte se pueden mezclar entre sí en presencia o ausencia de un disolvente.

Proceso de la polimerización

55 Las composiciones de copolímero de la presente invención se preparan preferentemente usando un solo reactor, preferentemente un solo reactor en fase gaseosa o de suspensión. En especial, se prefiere el uso de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición en un solo reactor de fase gaseosa.

60 Las descripciones detalladas de los procesos de la polimerización en suspensión se informan ampliamente en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. n.º 3.248.179, se describe la polimerización de la forma de partícula, o un proceso en suspensión en el que la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero entra en solución. Otros procesos en suspensión incluyen aquellos que emplean un reactor de bucle y los que usan una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de procesos en suspensión incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado. Otros ejemplos de procesos en suspensión se describen en la patente de EE.UU. n.º 4.613.484.

Los procesos en suspensión se realizan en presencia de un diluyente hidrocarbonado tal como un alcano (incluyendo isoalcanos), un aromático o un cicloalcano. El diluyente también puede ser el comonomero de alfa-olefina usado en copolimerizaciones. Los diluyentes de alcano incluyen propano, butanos, (es decir, butano y/o isobutano normales), pentanos, hexanos, heptanos y octanos. Los monómeros pueden ser solubles en (o miscibles con) el diluyente, pero el polímero no (en condiciones de la polimerización). La temperatura de la polimerización es, preferentemente, de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 200 °C, lo más preferentemente de menos de aproximadamente 120 °C, normalmente de aproximadamente 10 °C a 100 °C. La temperatura de reacción se selecciona de manera que el copolímero de etileno se produzca en forma de partículas sólidas. La presión de reacción está influida por la elección del diluyente y la temperatura de reacción. Por ejemplo, las presiones pueden variar de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 4.600 kPa (de 15 a 45 atmósferas o de aproximadamente 220 a 660 psi) cuando se usa isobutano como diluyente (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 4.325.849) a aproximadamente el doble (es decir, de aproximadamente 3.000 a 9.100 kPa, de 30 a 90 atmósferas, de aproximadamente 440 a 1.300 psi) cuando se usa propano (véase la patente de EE.UU. n.º 5.684.097). La presión en un proceso en suspensión debe mantenerse suficientemente alta para mantener al menos parte del monómero de etileno en la fase líquida. La reacción normalmente tiene lugar en un reactor de bucle cerrado revestido que tiene un agitador interno (por ejemplo, un impulsor) y al menos una pata de sedimentación. El catalizador, los monómeros y los diluyentes se suministran en el reactor en forma de líquidos o suspensiones. La suspensión circula a través del reactor, y la camisa se usa para controlar la temperatura del reactor. A través de una serie de válvulas de descarga, la suspensión entra en una pata de sedimentación y luego se deja bajar en presión para mover el diluyente y los monómeros sin reaccionar, y recuperar el polímero, en general, en un ciclón. El diluyente y los monómeros sin reaccionar se recuperan y se reciclan de nuevo al reactor.

Un proceso de la polimerización en fase gaseosa normalmente se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado. Dichos procesos en fase gaseosa se describen ampliamente en la literatura (véanse, por ejemplo las patentes de EE.UU. n.º 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661 y 5.668.228). En general, un reactor de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidizado emplea un "lecho" de polímero y catalizador que se fluidiza mediante un flujo de monómero, comonomero y otros componentes opcionales que son, al menos parcialmente, gaseosos. El calor se genera por la entalpía de la polimerización del monómero (y los comonomeros) que fluyen a través del lecho. El monómero sin reaccionar, el comonomero y otros componentes gaseosos opcionales salen del lecho fluidizado y se ponen en contacto con un sistema de enfriamiento para eliminar este calor. La corriente de gas enfriada, incluyendo el monómero, el comonomero y otros componentes opcionales (tales como líquidos condensables), se vuelve a hacer circular luego a través de la zona de la polimerización, junto con el monómero (y comonomero) de "formación" para reemplazar el que se polimerizó en el pase previo. Simultáneamente, el producto polimérico se retira del reactor. Como apreciarán los expertos en la materia, la naturaleza "fluidizada" del lecho de la polimerización ayuda a distribuir/mezclar uniformemente el calor de la reacción y minimizar así la formación de gradientes de temperatura localizados.

La presión del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de aproximadamente la presión atmosférica a aproximadamente 4.140 kPa (600 psig). En una realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 690 kPa (100 psig) a aproximadamente 3.448 kPa (500 psig). En otra realización más específica, la presión puede variar de aproximadamente 1.379 kPa (200 psig) a aproximadamente 2.759 kPa (400 psig). En otra realización más específica más, la presión puede variar de aproximadamente 1.724 kPa (250 psig) a aproximadamente 2.414 kPa (350 psig).

La temperatura del reactor en un proceso en fase gaseosa puede variar de acuerdo con el calor de la polimerización como se ha descrito anteriormente. En una realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 130 °C. En otra realización específica, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C. En otra realización específica más, la temperatura del reactor puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C. En otra realización específica más, la temperatura de un proceso en fase gaseosa puede ser de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C.

El proceso de lecho fluidizado descrito anteriormente está bien adaptado a la preparación de polietileno, pero también pueden emplearse otros monómeros (es decir, comonomeros). Los monómeros y comonomeros incluyen etileno y alfa-olefinas C₃₋₁₂, respectivamente, en las que las alfa-olefinas C₃₋₁₂, están no sustituidas o sustituidas con hasta dos radicales alquilo C₁₋₆, monómeros aromáticos de vinilo C₈₋₁₂ que están no sustituidos o sustituidos con hasta dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en radicales alquilo C₁₋₄, diolefinas C₄₋₁₂ de cadena lineal o cíclicas que están no sustituidas o están sustituidas con un radical alquilo C₁₋₄. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de dichas alfa-olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa-metilestireno, p-terc-butilestireno y las olefinas cíclicas de anillo restringido, tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alquenilo y similares (por ejemplo, 5-metileno-2-norborneno y 5-etilideno-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, la invención se dirige a un proceso de la polimerización que implica la polimerización de etileno con uno o más de los comonomero/s incluyendo comonomero/s lineal/es o ramificado/s que tiene/n de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 8 átomos de

carbono.

El proceso es particularmente adecuado para las reacciones de copolimerización que implican la polimerización de etileno en combinación con uno o más de los comonómeros, por ejemplo, comonómeros de alfa-olefina tales como propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, estireno y olefinas cíclicas y policíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y ciclohexeno, o una combinación de los mismos. Otros comonómeros para su uso con etileno pueden incluir monómeros de vinilo polares, diolefinas tales como 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, norbornadieno y otros monómeros insaturados que incluyen monómeros de acetileno y aldehído. También se pueden usar alfa-olefinas y polienos o macrómeros superiores.

Preferentemente, el comonómero es una alfa-olefina que tiene de 3 to 15 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y, lo más preferentemente, de 4 to 10 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el etileno comprende al menos el 75 % en peso del peso total del monómero (es decir, etileno) y el comonómero (es decir, alfa-olefina) que se suministra a un reactor de polimerización.

En una realización de la invención, el etileno comprende al menos el 85 % en peso del peso total del monómero (es decir, etileno) y el comonómero (es decir, alfa-olefina) que se suministra a un reactor de polimerización.

En una realización de la invención, el etileno se polimeriza con al menos dos comonómeros diferentes para formar un terpolímero y similar, los comonómeros preferidos son una combinación de monómeros, monómeros de alfa-olefina que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, opcionalmente con al menos un monómero de dieno. Los terpolímeros preferidos incluyen las combinaciones tales como etileno/buteno-1/hexeno-1, etileno/propileno/buteno-1, etileno/propileno/hexeno-1, etileno/propileno/norbornadieno, etileno/propileno/1,4-hexadieno y similares.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

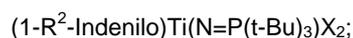
En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico; un activador del catalizador; y un soporte.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico; un activador del catalizador; y un soporte.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición, en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa en presencia de un sistema catalizador de la polimerización que comprende un solo catalizador de metal de transición, en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4 que tiene la fórmula:



en la que R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, estando los sustituyentes del grupo alquilo, arilo o bencilo are seleccionados del grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en la que X es un ligando activable.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina; un cocatalizador de alquilaluminóxano; y un soporte.

En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina; un cocatalizador de alquilaluminoxano; un soporte; y un modificador del catalizador (que se describe mejor más adelante).

5 En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-R^2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo bencilo puede estar no sustituido o sustituido con al menos un átomo de haluro, y en la que X es un ligando activable; y un activador.

10 En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-R^2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo o el grupo bencilo puede estar no sustituido o sustituido con al menos un átomo de haluro, en la que X es un ligando activable; un activador; y un soporte inerte.

15 En una realización de la invención, se prepara un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-R^2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que R^2 es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo bencilo, en la que cada uno del grupo alquilo, el grupo arilo, o el grupo bencilo puede estar no sustituido o sustituido con al menos un átomo de haluro, en la que X es un ligando activable; un activador; un soporte inerte; y un modificador del catalizador.

20 En una realización de la invención, el copolímero es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y se prepara en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que X es un ligando activable; un activador; y un soporte inerte.

25 En una realización de la invención, el copolímero es un copolímero de etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y se prepara en un solo reactor de fase gaseosa con un sistema catalizador de la polimerización que comprende: un catalizador de fosfinimina que tiene la fórmula $(1-C_6F_5CH_2-Ind)Ti(N=P(t-Bu)_3)X_2$, en la que X es un ligando activable; un activador; un soporte inerte; y un modificador del catalizador.

30 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

35 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de metal de transición del grupo 4 orgánico.

40 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, y un activador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

45 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

50 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

55 En una realización de la invención, un proceso de la polimerización de olefinas da un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; en el que el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en el que el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4.

del grupo 4 que tiene la fórmula: $(1-R^2\text{-Indenil})\text{Ti}(\text{N}=\text{P}(\text{t-Bu})_3)\text{X}_2$; en la que R^2 es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido, o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en la que los sustituyentes del grupo alquilo, arilo o bencilo se seleccionan del grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en la que X es un ligando activable.

El sistema catalizador de la polimerización se puede suministrar a un sistema de reactor de varias maneras. Si el catalizador de metal de transición se soporta sobre un soporte adecuado, el catalizador de metal de transición se puede suministrar a un reactor en modo seco usando un alimentador de catalizador seco, cuyos ejemplos son bien conocidos en la técnica. Como alternativa, un catalizador de metal de transición soportado se puede suministrar a un reactor en forma de una suspensión en un diluyente adecuado. Si el catalizador de metal de transición no está soportado, el catalizador puede suministrarse a un reactor en forma de una solución o de una suspensión en un disolvente o diluyentes adecuados. Los componentes del sistema catalizador de la polimerización, que pueden incluir un catalizador de metal de transición, un activador, un neutralizante, un soporte inerte y un modificador del catalizador, pueden combinarse antes de su adición a una zona de la polimerización, o pueden combinarse en la vía hacia una zona de la polimerización. Para combinar los componentes del sistema catalizador de la polimerización en la vía hacia una zona de la polimerización, se pueden suministrar en forma de soluciones o suspensiones (en disolventes o diluyentes adecuados) usando diversas configuraciones de líneas de suministro que pueden llegar a ser coextensivas antes de llegar al reactor. Dichas configuraciones pueden diseñarse para proporcionar zonas en las que los componentes del sistema catalizador que fluyen a un reactor pueden mezclarse y reaccionar entre sí durante diversos tiempos de "espera" que pueden moderarse cambiando las velocidades de flujo de la solución o suspensión de los componentes del sistema catalizador.

Modificador del catalizador

Un "modificador del catalizador" es un compuesto que, cuando se añade a un sistema catalizador de la polimerización o se usa en presencia del mismo en cantidades apropiadas, puede reducir, prevenir o mitigar al menos uno de: incrustaciones, laminado, excursiones de temperatura y nivel estático de un material en un reactor de polimerización; puede alterar la cinética del catalizador; y/o puede alterar las propiedades del producto de copolímero obtenido en un proceso de la polimerización.

Puede añadirse un modificador del catalizador de tipo cadena larga a una zona de reactor (o equipo de proceso asociado) por separado del sistema catalizador de la polimerización, como parte del sistema catalizador de la polimerización, o ambos como se describe en la solicitud de patente CA en trámite junto con la presente n.º 2.742.461. La amina de cadena larga puede ser una monoalcanolamina sustituida de cadena larga, o una dialcanolamina sustituida de cadena larga como se describe en la solicitud de patente CA en trámite con la presente n.º 2.742.461, que se incorpora en el presente documento en su totalidad.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador empleado comprende al menos un compuesto de amina de cadena larga representado por la fórmula: $R^9R^{10}_x\text{N}((\text{CH}_2)_n\text{OH})_y$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, R^{10} es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, x es 1 o 0, y es 1 cuando x es 1, y es 2 cuando x es 0, cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 cuando y es 2, y n es un número entero de 1 a 30 cuando y es 1.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una monoalcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula $R^9R^{10}\text{N}((\text{CH}_2)_n\text{OH})$ en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 5 a 30 átomos de carbono, R^{10} es a hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 1 a 30 átomos de carbono, y n es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9\text{N}((\text{CH}_2)_n\text{OH})((\text{CH}_2)_m\text{OH})$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 5 a 30 átomos de carbono, y n y m are números enteros de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9\text{N}((\text{CH}_2)_x\text{OH})_2$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 6 a 30 átomos de carbono, y x es un número entero de 1-20.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9\text{N}((\text{CH}_2)_x\text{OH})_2$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 6 a 30 átomos de carbono, y x es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9\text{N}((\text{CH}_2)_x\text{OH})_2$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo lineal que tiene cualquiera de 6 a 30 átomos de carbono, y x es 2 o 3.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo lineal que

tiene cualquiera de 6 a 30 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$, en la que R^9 es un grupo alquilo saturado, lineal, que tiene cualquiera de 6 a 30 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende al menos una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$, en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 8 a 22 átomos de carbono.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende una dialcanolamina sustituida de cadena larga representada por la fórmula: $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende dialcanolaminas sustituidas de cadena larga representadas por las fórmulas: $C_{13}H_{27}N(CH_2CH_2OH)_2$ y $C_{15}H_{31}N(CH_2CH_2OH)_2$.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador comprende una mezcla de dialcanolaminas sustituidas de cadena larga representadas por la fórmula: $R^9N(CH_2CH_2OH)_2$ en la que R^9 es un grupo hidrocarbilo que tiene cualquiera de 8 a 18 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitantes de modificadores de catalizador que pueden usarse en la presente invención son Kemamine AS-990™, Kemamine AS-650™, Armostat-1800™, bis-hidroxi-cocoamina, 2,2'-octadecil-amino-bis-etanol y Atmer-163™.

La cantidad de modificador del catalizador añadida a un reactor (u otro equipo de proceso asociado) se representa convenientemente en el presente documento como las partes por millón (ppm) de modificador del catalizador basadas en el peso de copolímero producido.

La cantidad de modificador del catalizador incluida en un sistema catalizador de la polimerización se representa convenientemente en el presente documento como un porcentaje en peso (% en peso) del modificador del catalizador basado en el peso total del sistema catalizador de la polimerización (por ejemplo, el peso combinado del catalizador de metal de transición, el soporte inerte, el cocatalizador y el modificador del catalizador).

El modificador del catalizador se puede añadir a un reactor de polimerización de varias maneras. El modificador del catalizador se puede añadir a un sistema de reactor por separado del sistema catalizador de la polimerización o se puede combinar con el sistema catalizador de la polimerización antes de suministrar la combinación a un sistema de reactor.

Si el modificador del catalizador se añade al sistema catalizador de la polimerización antes de su adición a un reactor, entonces el modificador del catalizador se puede añadir en cualquier punto durante la preparación del sistema catalizador de la polimerización. Por lo tanto, un catalizador de metal de transición, al menos un activador, al menos un soporte inerte y al menos un modificador del catalizador se pueden combinar en cualquier orden para formar un sistema catalizador de la polimerización adecuado para su uso en la presente invención. En realizaciones específicas de la invención: el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte después de que se hayan añadido tanto el catalizador de metal de transición como el cocatalizador; el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte antes de añadirse el catalizador de metal de transición o el cocatalizador; el modificador del catalizador puede añadirse a un soporte después del catalizador de metal de transición, pero antes del cocatalizador; el modificador del catalizador se puede añadir a un soporte después del cocatalizador, pero antes del catalizador de metal de transición. Además, el modificador del catalizador puede añadirse en porciones durante cualquier etapa de la preparación del sistema catalizador de la polimerización.

El modificador del catalizador se puede incluir en el sistema catalizador de la polimerización (o cuando sea apropiado, se puede añadir a un componente o componentes del sistema catalizador de la polimerización que pueden comprender un catalizador de metal de transición, el soporte inerte y el cocatalizador) de cualquier manera adecuada. A modo de ejemplo no limitante, el modificador del catalizador puede mezclarse en seco (si es un sólido) con el sistema catalizador de la polimerización (o un componente del sistema catalizador de la polimerización) o puede añadirse puro (si el modificador del catalizador es un líquido) o puede añadirse en forma de solución o suspensión en un disolvente o diluyente de hidrocarburo adecuado, respectivamente. El sistema catalizador de la polimerización (o los componentes del sistema catalizador de la polimerización) se pueden poner también en solución o en una suspensión usando disolventes o diluyentes adecuados respectivamente, seguido de la adición del modificador del catalizador (en forma de un sólido o líquido puro o en forma de una solución o una suspensión en disolventes o diluyentes adecuados) o viceversa. Como alternativa, el modificador del catalizador se puede depositar en un soporte separado y el modificador del catalizador soportado resultante se puede mezclar en seco o en una suspensión con el sistema catalizador de la polimerización (o un componente del sistema catalizador de la polimerización).

En una realización de la presente invención, el modificador del catalizador se añade a un sistema catalizador de la polimerización que ya comprende el catalizador de metal de transición único, el soporte inerte y el cocatalizador. El modificador del catalizador puede añadirse al sistema catalizador de la polimerización fuera de línea y antes de la adición del sistema catalizador de la polimerización a la zona de la polimerización, o el modificador del catalizador puede añadirse al sistema catalizador de la polimerización, o componentes en la vía hacia un reactor de polimerización.

El modificador del catalizador se puede suministrar a un sistema de reactor usando cualquier método apropiado conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, el modificador del catalizador se puede suministrar a un sistema de reactor en forma de una solución o de una suspensión en un disolvente o diluyente adecuado, respectivamente. Los disolventes o diluyentes adecuados son hidrocarburos inertes bien conocidos por los expertos en la materia y, en general, incluyen compuestos aromáticos, parafinas y cicloparafínicos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, fueloil, isobutano, aceite mineral, queroseno y similares. Otros ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, hexano, heptanos, isopentano y mezclas de los mismos. Como alternativa, el modificador del catalizador se puede añadir a un material de soporte inerte y luego suministrar a un reactor de polimerización como un suministro seco o un suministro en suspensión. El modificador del catalizador se puede suministrar a diversas ubicaciones de un sistema de reactor. Cuando se considera un proceso de lecho fluidizado, por ejemplo, el modificador del catalizador se puede suministrar directamente a cualquier superficie de la zona de reacción (por ejemplo, cuando se añade en forma de solución) o cualquier superficie de la zona de arrastre, o se puede suministrar a cualquier superficie dentro del bucle de reciclado, donde dichas superficies resultan ser sitios eficaces en los que suministrar un modificador del catalizador.

Cuando se añade en forma de una solución o mezcla con un disolvente o diluyente respectivamente, el modificador del catalizador puede constituir, por ejemplo, del 0,1 al 30 % en peso de la solución o mezcla, o del 0,1 al 20 % en peso, o del 0,1 al 10 % en peso, o del 0,1 al 5 % en peso o del 0,1 al 2,5 % en peso o del 0,2 al 2,0 % en peso, aunque un experto en la materia reconocerá que también se pueden usar intervalos adicionales, posiblemente más amplios, por lo que la invención no debería limitarse en este sentido.

El modificador del catalizador se puede añadir a un reactor con la totalidad o una parte de uno o más de los monómeros o el gas del ciclo.

El modificador del catalizador puede añadirse a un reactor a través de una línea de suministro específica o añadirse a cualquier corriente de suministro conveniente que incluya una corriente de suministro de etileno, una corriente de suministro de comonómero, una línea de suministro de catalizador o una línea de reciclado.

El modificador del catalizador puede suministrarse a una ubicación en un sistema de lecho fluidizado de manera continua o intermitente.

En una realización de la invención, la velocidad de adición de un modificador del catalizador a un reactor se programará usando niveles estáticos de reactor medidos (u otros indicadores clave tales como la temperatura del reactor) como entradas de programación, para mantener un nivel constante o predeterminado de estática (o por ejemplo, temperatura) en un reactor de polimerización.

El modificador del catalizador se puede añadir a un reactor en un momento anterior, posterior o durante el inicio de la reacción de polimerización.

El modificador del catalizador se puede añadir al sistema catalizador de la polimerización o a uno o más componentes del sistema catalizador de la polimerización (por ejemplo, un catalizador de fosfinimina, soporte inerte o cocatalizador) en una vía hacia una zona de reacción.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado del sistema catalizador de la polimerización. Más normalmente, se añade pulverizando una solución o mezcla del modificador del catalizador directamente en una zona de reacción.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador se incluye (combinado) con el sistema catalizador de la polimerización antes de añadirse la combinación directamente a una zona de reacción.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade a un lecho de siembra de polímero presente en un reactor antes de comenzar la reacción de la polimerización mediante la introducción de un catalizador.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un sistema catalizador de la polimerización, y el modificador del catalizador se añade en forma de una mezcla con un hidrocarburo inerte.

En una realización de la invención, el modificador del catalizador se añade directamente a una zona de reacción, por separado de un sistema catalizador de la polimerización, y el modificador del catalizador se añade en forma de una mezcla con un hidrocarburo inerte, y se añade durante una reacción de la polimerización.

5 La cantidad total de modificador del catalizador que se puede suministrar a un reactor y/o incluir en el sistema catalizador de la polimerización no se limita específicamente, pero no debe exceder una cantidad que haga que la actividad del sistema catalizador de la polimerización basado en metal de transición orgánico caiga por debajo de la que sería aceptable a nivel comercial.

10 En este sentido, la cantidad de modificador del catalizador suministrado a un reactor, en general, no superará aproximadamente 150 ppm, o 100 ppm, o 75 ppm, o 50 ppm, o 25 ppm (partes por millón basadas en el peso del (co)polímero que se está produciendo) mientras que la cantidad de modificador del catalizador incluido en el sistema catalizador de la polimerización, en general, no será superior a aproximadamente el 10 por ciento en peso (basada en el peso total del sistema catalizador de la polimerización, que incluye el modificador del catalizador).

15 En realizaciones de la invención, el modificador del catalizador suministrado a un reactor será de 150 a 0 ppm, e incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, de 150 a 1 ppm, o de 150 a 5 ppm, o de 100 a 0 ppm, o de 100 a 1 ppm, o de 100 a 5 ppm, o de 75 a 0 ppm, o de 75 a 1 ppm, o de 75 a 5 ppm, o de 50 a 0 ppm, o de 50 a 1 ppm, o de 50 a 5 ppm, o de 25 a 0 ppm, o de 25 a 1 ppm, o de 25 a 5 ppm (partes por millón en peso del polímero que se produce).

20 En realizaciones de la invención, la cantidad de modificador del catalizador incluido en el sistema catalizador de la polimerización será del 0 al 10 por ciento en peso, e incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, pero sin limitación, del 0 al 6,0 por ciento en peso, o del 0,25 al 6,0 por ciento en peso, o del 0 al 5,0 por ciento en peso, o del 0,25 al 5,0 por ciento en peso, o del 0 al 4,5 por ciento en peso, o del 0,5 al 4,5 por ciento en peso, o del 1,0 al 4,5 por ciento en peso, o del 0,75 al 4,0 por ciento en peso, o del 0 al 4,0 por ciento en peso, o del 0,5 al 4,0 por ciento en peso, o del 1,0 al 4,0 por ciento en peso, o del 0 al 3,75 por ciento en peso, o del 0,25 al 3,75 por ciento en peso, o del 0,5 al 3,5 por ciento en peso, o del 1,25 al 3,75 por ciento en peso, o del 1,0 al 3,5 por ciento en peso, o del 1,5 al 3,5 por ciento en peso, o del 0,75 al 3,75 por ciento en peso, o del 1,0 al 3,75 por ciento en peso (% en peso es el porcentaje en peso del modificador del catalizador basado en el peso total del sistema catalizador de la polimerización; por ejemplo, el peso combinado de un catalizador de metal de transición orgánico, un soporte inerte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador).

25 En la presente invención, se pueden usar otros modificadores del catalizador, e incluyen compuestos tales como sales metálicas de carboxilato (véanse las patentes de EE.UU. n.º 7.354.880; 6.300.436; 6.306.984; 6.391.819; 6.472.342 y 6.608.153 para consultar ejemplos), polisulfonas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos (véanse las patentes de EE.UU. n.º 6.562.924; 6.022.935 y 5.283.278 para consultar ejemplos). Las polioxi-etilenoalquilaminas, que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente europea n.º 107.127, también se puede usar. Otros modificadores del catalizador incluyen estearato de aluminio y oleato de aluminio. Los modificadores del catalizador se suministran comercialmente con las marcas registradas OCTASTAT™ y STADIS™. El modificador del catalizador STADIS se describe en las patentes de EE.UU. n.º 7.476.715; 6.562.924 y 5.026.795, y está disponible en Octel Starreon. STADIS, en general, comprende un copolímero de polisulfona, una amina polimérica y un ácido sulfónico liposoluble.

35 Los modificadores de catalizadores disponibles en el mercado a veces contienen cantidades inaceptables de agua para su uso con catalizadores de la polimerización. Por consiguiente, el modificador del catalizador puede tratarse con una sustancia que elimine el agua (por ejemplo, mediante la reacción con la misma para formar productos inertes, o métodos de adsorción o absorción), tales como un neutralizador de alquilo metálicos o tamices moleculares. Véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0184124 para el uso de un compuesto neutralizador para eliminar el agua de un agente antiestático de carboxilato metálico. Como alternativa, y preferentemente, se puede secar un modificador del catalizador a presión reducida y a temperaturas elevadas para reducir la cantidad de agua presente (véase el apartado de Ejemplos que se presenta a continuación). Por ejemplo, un modificador del catalizador puede tratarse con temperaturas elevadas (por ejemplo, al menos 10 °C por encima de la temperatura ambiente) a presión reducida (por ejemplo, por debajo de la presión atmosférica) para separar el agua por destilación, como se puede lograr usando una bomba de vacío dinámica.

Neutralizador

60 Opcionalmente, se añaden neutralizadores al proceso de la polimerización. La presente invención se puede llevar a cabo en presencia de cualquier neutralizador o neutralizadores adecuados. Los neutralizadores son bien conocidos en la técnica.

65 En una realización de la invención, los neutralizadores son compuestos de organoaluminio que tienen la fórmula: $Al^3(X^3)_n(X^4)_{3-n}$, en la que (X^3) es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; (X^4) se selecciona de alcóxido o arilóxido, teniendo uno cualquiera de los cuales de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono; haluro; o hidruro; y n es un número del 1 al 3, ambos inclusive; o alquilaluminóxanos que tienen la fórmula:

$R^3_2Al^1O(R^3Al^1O)_mAl^1R^3_2$, en la que cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C_{1-20} y m es de 3 a 50. Algunos neutralizadores preferidos no limitantes útiles en la presente invención incluyen triisobutilaluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio u otros compuestos de trialquilaluminio.

5 El neutralizador se puede usar en cualquier cantidad adecuada pero, a modo de ejemplos no limitantes solamente, puede estar presente en una cantidad que proporcione una relación molar de Al:M (donde M es el metal del compuesto organometálico) de aproximadamente 20 a aproximadamente 2.000, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500. En general, el neutralizador se añade al reactor antes del catalizador y en ausencia de venenos adicionales y, con el tiempo, disminuye a 0, o se añade de forma continua.

10

Opcionalmente, los neutralizadores pueden ser soportados independientemente. Por ejemplo, se puede añadir un óxido inorgánico que haya sido tratado con un compuesto de organoaluminio o alquilaluminóxano al reactor de polimerización. El método de adición de los compuestos de organoaluminio o alquilaluminóxano al soporte no se define específicamente, y se lleva a cabo mediante procedimientos bien conocidos en la técnica.

15

La composición de copolímero de etileno

20

En la presente invención, la expresión "copolímero de etileno" se usa indistintamente con el término "copolímero" o "copolímero de polietileno", y todas connotan un polímero que consiste en unidades de etileno polimerizadas y al menos un tipo de alfa-olefina polimerizada.

25

En la presente invención, las composiciones de copolímeros de etileno preferentemente no son mezclas de polímeros, pero opcionalmente pueden usarse como un componente en una mezcla de polímeros. En el presente documento, se entiende que el término "mezcla" de polímeros connota una mezcla seca de dos polímeros no similares o diferentes, mezclas en el reactor que surgen del uso de sistemas catalizadores múltiples o mixtos en una zona de un solo reactor, y mezclas que resultan del uso de uno catalizador en al menos dos reactores que funcionan en diferentes condiciones de polimerización, o mezclas que implican el uso de al menos dos catalizadores distintos en uno o más reactores en las mismas o diferentes condiciones (por ejemplo, una mezcla resultante de reactores en serie que funciona cada uno en diferentes condiciones o con diferentes catalizadores).

30

Preferentemente, las composiciones de copolímeros de etileno son copolímeros de etileno y una alfa-olefina seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

35

En realizaciones de la invención, la composición de copolímero de etileno comprenderá al menos el 75 % en peso de unidades de etileno, o al menos el 80 % en peso de unidades de etileno, o al menos el 85 % en peso de unidades de etileno siendo el resto una unidad de alfa-olefina, basándose en el peso de la composición de copolímero de etileno.

40

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez (I_2) de 0,01 a 3,0 g/10 min, o de 0,1 a 2,5 g/10 min, o de 0,1 a 2,0 g/10 min, o de 0,25 a 2,0 g/10 min, o de 0,01 a 1,0 g/10 min, o de 0,1 a 1,0 g/10 min, o inferior a 1,0 g/10 min, o de 0,1 a menos de 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 1,0 g/10 min, o de 0,25 a 0,9 g/10 min, o de 0,25 a 0,80 g/10 min, o de 0,2 a 0,9 g/10 min, o de 0,20 a 0,85 g/10 min, o de 0,25 a 0,85 g/10 min. En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de fluidez (I_2) superior a 1,0 a 2,0 g/10 min, o superior a 1,0 a 1,75 g/10 min, o superior a 1,0 a 1,5 g/10 min.

45

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³ incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo tales como, por ejemplo, de 0,916 g/cm³ a 0,935 g/cm³, o de 0,916 g/cm³ a 0,932 g/cm³, o de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,932 g/cm³, o de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o de 0,916 g/cm³ a 0,925 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,927 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,926 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,925 g/cm³, o de 0,917 g/cm³ a 0,923 g/cm³, o de 0,918 g/cm³ a 0,932 g/cm³, o de 0,918 g/cm³ a 0,930 g/cm³, o de 0,918 a 0,930 g/cm³, o de 0,918 a 0,928 g/cm³, o de 0,920 a 0,935 (nota: "g" significa gramo/s).

50

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad superior a 0,916 g/cm³ a inferior a 0,930 g/cm³. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,927 g/cm³. En una realización de la invención, la composición de copolímero de etileno tendrá una densidad de 0,918 g/cm³ a 0,927 g/cm³.

55

El copolímero de etileno de la presente invención puede tener un perfil unimodal, unimodal ancho, bimodal o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "unimodal" como se define en el presente documento significa que habrá solo un máximo significativo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye un perfil unimodal amplio. El término "bimodal" pretende significar que, además de un primer máximo, habrá un máximo u hombro secundario que representará un componente de peso molecular superior o inferior (es decir, se puede decir que la distribución del

60

65

peso molecular, tiene dos máximos en una curva de distribución del peso molecular). Como alternativa, el término "bimodal" indica la presencia de dos máximos en una curva de distribución del peso molecular generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos en una curva de distribución del peso molecular generada de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99.

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 de acuerdo con el método de la norma ASTM D6474-99. El término "unimodal" como se define en el presente documento significa que solo habrá un máximo significativo evidente en la curva de GPC. Un perfil unimodal incluye una curva o un perfil de distribución unimodal amplia.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular medio en peso (PM_p) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 30.000 a 250.000, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 50.000 a 200.000 o de 50.000 a 175.000 o de 75.000 a 150.000 o de 80.000 a 130.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular medio en número (PM_n) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 5.000 a 100.000, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 7.500 a 100.000 o de 7.500 a 75.000 o de 7.500 a 50.000 o de 10.000 a 100.000 o de 10.000 a 75.000, o de 10.000 a 50.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará un peso molecular medio Z (PM_z) determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 50.000 a 1.000.000, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 75.000 a 750.000, o de 100.000 a 500.000, o de 100.000 a 400.000, o de 125.000 a 375.000, o de 150.000 a 350.000, o de 175.000 a 375.000, o de 175.000 a 400.000, o de 200.000 a 400.000, o de 225.000 a 375.000.

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno presentará una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 3,5 a 7,0, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 3,5 a 6,5, o de 3,6 a 6,5, o de 3,6 a 6,0, o de 3,5 a 5,5, o de 3,6 a 5,5, o de 3,5 a 5,0, o de 4,5 a 6,0, o de 4,0 a 6,0, o de 4,0 a 5,5.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una distribución del peso molecular medio Z (PM_z/PM_p) determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de 2,0 a 5,5, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo, tales como, por ejemplo, de 2,0 a 5,0, o de 2,0 a 4,5, o de 2,0 a 4,0, o de 2,0 a 2,5, o de 2,0 a 3,0, o de 2,0 a 3,5.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero plano medido usando cromatografía de permeación en gel con detección de infrarrojos por transformada de Fourier (GPC-FTIR). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero negativo (es decir "normal") medido usando GPC-FTIR. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero inverso (es decir "reverso") o parcialmente inverso medido usando GPC-FTIR. Si la incorporación de comonomero disminuye con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución se describe como "normal" o "negativa". Si la incorporación de comonomero es aproximadamente constante con el peso molecular, medido usando GPC-FTIR, la distribución del comonomero se describe como "plana" o "uniforme". Las expresiones "distribución de comonomero inversa" y "distribución de comonomero parcialmente inversa" significan que en los datos de GPC-FTIR obtenidos para el copolímero, hay uno o más componentes del peso molecular más alto que tienen una incorporación de comonomero superior a en uno o más segmentos de peso molecular inferior. La expresión "distribución de comonomero inversa (invertida)" se usa en el presente documento para denotar que, a lo largo del intervalo del peso molecular del copolímero de etileno, los contenidos de comonomero para las diversas fracciones poliméricas no son sustancialmente uniformes y las fracciones de peso molecular superior de los mismos tienen contenidos de comonomero proporcionalmente más altos (es decir, si la incorporación de comonomero aumenta con el peso molecular, la distribución se describe como "inversa" o "invertida"). Cuando la incorporación de comonomero aumenta con el aumento del peso molecular y luego disminuye, la distribución del comonomero todavía se considera "inversa", pero también puede describirse como "parcialmente inversa".

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de incorporación de comonomero invertido medido usando GPC-FTIR.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: $SCB/1.000 C$ a un PM de 200.000 - $SCB/1.000 C$ a un PM de 50.000 es superior a 0; en la que "-" es un signo menos, $SCB/1.000 C$ es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.

- 5 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 es superior a 1,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 10 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 es superior a 2,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 > 3,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 20 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 > 4,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 25 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 > 5,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 > 6,0; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 es de 2,0 a 8,0, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 40 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de incorporación de comonomero determinado mediante GPC-FTIR que cumplirá la siguiente condición: SCB/1.000 C a un PM de 200.000 - SCB/1.000 C a un PM de 50.000 es de 3,0 a 7,0, incluyendo intervalos más limitados dentro de este intervalo; en la que SCB/1.000 C es el contenido de comonomero determinado como el número de ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbonos y PM es el peso molecular correspondiente (es decir, el peso molecular absoluto) en un cromatógrafo de GPC o GPC-FTIR.
- 45 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una relación de los índices de fluidez (MFR = I_{21}/I_2) de 28 a 60 o de 30 a 60 o de 32 a 60. En realizaciones adicionales de la invención, el copolímero de etileno tendrá una I_{21}/I_2 de 30 a 55, o de 30 a 50, o de 30 a 45, o de 32 a 50 o de 35 a 55, o de 36 a 50, o de 36 a 48, o de 36 a 46, o de 35 a 50, o de más de 35 a menos de 50, o de más de 35 a 50.
- 50 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de más de 30 a 50. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 50. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 35 a 50. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 30 a 55. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez (I_{21}/I_2) de 32 a 55. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene una relación de los índices de fluidez I_{21}/I_2 de 35 a 55.
- 55 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀, según lo determinado por fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) del 40 % al 75 % en peso, o del 45 % a 175 % en peso, o del 50 % al 75 % en peso, o del 55 % al 75 % en

peso, o del 60 % al 75 % en peso. En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un $CDBI_{50}$ del 50 % al 70 %, o del 55 % al 70 %, o del 50 % al 69 %, o del 55 % al 69 %, o del 55 % al 65 %, o del 60 % al 75 %, o del 60 % al 70 %, o del 60 % al 69 %, o del 55 % al 67 %, o del 60 % al 66 % (en peso).

- 5 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un $CDBI_{50}$ del 50 % en peso al 77 % en peso. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un $CDBI_{50}$ del 55 % en peso al 75 % en peso. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un $CDBI_{50}$ del 60 % en peso al 73 % en peso.

- 10 La distribución de la composición de un copolímero de etileno también puede estar caracterizada por el valor de $T(75)-T(25)$, en el que $T(25)$ es la temperatura a la que se obtiene el 25 % en peso del copolímero eluido y $T(75)$ es la temperatura a la que se obtiene el 75 % en peso del copolímero eluido en un experimento TREF.

- 15 En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 5 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 10 a 25 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 22,5 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7,0 a 20 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 5 a 17,5 °C determinado mediante TREF. En una realización de la presente invención, el copolímero de etileno tendrá un valor de $T(75)-T(25)$ de 7 a 17,5 °C determinado mediante TREF.

- 25 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un parámetro a CY (también denominado exponente de cizalla de Carreau-Yasuda) de 0,01 a 0,4 o de 0,05 a 0,4 o de 0,05 a 0,3 o de 0,01 a 0,3 o de 0,01 a 0,25 o de 0,05 a 0,30 o de 0,05 a 0,25.

- 30 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un índice de pseudoplasticidad normalizado, SHI a 0,1 rad/s (es decir el $\eta^*_{0,1}/\eta_0$) de 0,001 a 0,90, o de 0,001 a 0,8, o de 0,001 a 0,5, o inferior a 0,9, o inferior a 0,8 o inferior a 0,5.

- 35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de TREF, medido mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura, que será multimodal, que comprenderá al menos dos máximos de intensidad de elución.

- 40 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que se eluirá a una temperatura igual o inferior a 40 °C, inferior al 5 % en peso, determinada mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF).

- 45 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá una cantidad de copolímero que se eluirá a una temperatura de 90 °C a 105 °C, del 5 al 30 % en peso, determinada mediante fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF). En una realización de la invención, del 5 al 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado en un intervalo de temperaturas de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, del 7,5 al 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado en un intervalo de temperaturas de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En una realización de la invención, del 10 al 25 % en peso del copolímero de etileno estará representado en un intervalo de temperaturas de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, del 5 al 22,5 % en peso del copolímero de etileno estará representado en un intervalo de temperaturas de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF. En otra realización de la invención, del 5 al 20,0 % en peso del copolímero de etileno estará representado en un intervalo de temperaturas de 90 °C a 105 °C en un perfil de TREF.

- 50 En realizaciones de la invención, menos del 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,05 % en peso, o el 0 % en peso del copolímero de etileno se eluirá a una temperatura superior a 100 °C en un análisis de TREF.

- 55 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil de TREF, medido fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura, que comprenderá: i) un perfil de TREF multimodal que comprenderá al menos dos máximos de intensidad de elución; ii) menos del 5 % en peso del copolímero representado a una temperatura igual o inferior a 40 °C; e iii) del 5 al 25 % en peso del copolímero representado a una temperatura de 90 °C a 105 °C.

- 60 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende al menos dos máximos de intensidad de elución.

- 65 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución $T(\text{baja})$, y $T(\text{alta})$, en el que $T(\text{baja})$ es de 60 °C a 87 °C, y $T(\text{alta})$ es de 88 °C a 100 °C.

- En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 62 °C a 87 °C, y T(alta) es de 89 °C a 100 °C.
- 5 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C.
- 10 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, y T(alta) es de 90 °C a 98 °C.
- 15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 70 °C a 85 °C, y T(alta) es de 90 °C a 98 °C.
- 20 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 70 °C a 80 °C, y T(alta) es de 90 °C a 98 °C.
- 25 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad de elución producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C, o de 10 °C a 22,5 °C, o de 12,5 °C a 22,5 °C.
- 30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por al menos dos máximos de intensidad producidos a temperaturas de elución T(baja), y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, y T(alta) es de 90 °C a 98 °C, en el que T(alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C, o de 10 °C a 22,5 °C, o de 12,5 °C a 22,5 °C.
- 35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende al menos tres máximos de intensidad de elución.
- 40 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF trimodal que comprende tres máximos de intensidad de elución.
- 45 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución producidos a temperaturas de elución T(baja), T (media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los máximos a T(baja) y T(alta) es superior a la intensidad del máximo a T(med).
- 50 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución producidos a temperaturas de elución T(baja), T (media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 60 °C a 87 °C, T(alta) es de 88 °C a 100 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta).
- 55 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 62 °C a 87 °C, T(alta) es de 89 °C a 100 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta).
- 60 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, T(alta) es de 90 °C a 100 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta).
- 65 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 85 °C, T(alta) es de 90 °C a 98 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta).

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 80 °C, T(alta) es de 90 °C a 98 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta).

5 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 87 °C, T(alta) es de 88 °C a 100 °C, y T(med) es superior a T(baja), pero inferior a T(alta), en el que (alta)-T(baja) es de 7,5 °C a 35 °C, o de 10,0 °C a 30 °C, o de 12,5 °C a 30 °C, o de 7,0 °C a 27 °C, o de 7 °C a 25 °C, o de 10 °C a 27 °C, o de 10 °C a 25 °C.

15 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 62 °C a 82 °C, T(med) es de 76 °C a 89 °C, pero es superior a T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 65 °C a 80 °C, T(med) es de 75 °C a 90 °C, pero es superior a T(baja), y T(alta) es de 90 °C a 100 °C, pero es superior a T(med). En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 67 °C a 78 °C, T(med) es de 79 °C a 89 °C, y T(alta) es de 90 °C a 100 °C. En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(baja) es de 67 °C a 78 °C, T(med) es de 80 °C a 87 °C, y T(alta) es de 88 °C a 98 °C.

25 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(med)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C, o de 5 °C a 20 °C; o de 5 °C a 15 °C, o de 7 °C a 15 °C.

30 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(alta)-T(med) es de 3 °C a 20 °C, o de 3 °C a 17 °C, o de 3 °C a 15 °C, o de 5 °C a 20 °C, o de 5 °C a 17 °C, o de 5 °C a 15 °C, o de 7 °C a 17 °C, o de 7 °C a 15 °C o de 10 °C a 17 °C, o de 10 °C a 15 °C.

35 En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal definido por tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C, o de 15 °C a 30 °C, o de 17 °C a 30 °C, o de 15 °C a 27 °C, o de 17 °C a 27 °C, o de 20 °C a 30 °C o de 20 °C a 27 °C, o de 15 °C a 25 °C o de 15 °C a 22,5 °C.

40 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los máximos a T(baja) y T(alta) son superiores a la intensidad del máximo a T(med); y en el que T(med)-T(baja) es de 3 °C a 25 °C; en el que T(alta)-T(med) es de 5 °C a 15 °C; y en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 35 °C.

45 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene un perfil de TREF multimodal que comprende tres máximos de intensidad de elución que se producen a las temperaturas de elución T(baja), T(media o "med" para abreviar) y T(alta), en el que la intensidad de los máximos a T(baja) y T(alta) son superiores a la intensidad del máximo a T(med); y en el que T(med)-T(baja) es de 3 °C a 15 °C; en el que T(alta)-T(med) es de 5 °C a 15 °C; y en el que T(alta)-T(baja) es de 15 °C a 30 °C.

55 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tiene dos máximos de fusión medidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En realizaciones de la invención, el copolímero de etileno tendrá un nivel de fracciones extraíbles en hexano $\leq 3,0$ % en peso o $\leq 2,0$ % en peso o $\leq 1,5$ % en peso o $\leq 1,0$ % en peso. En una realización de la invención, el copolímero tiene un nivel de fracciones extraíbles en hexano del 0,2 al 3,0 % en peso o del 0,2 al 2,5 % en peso o del 0,2 al 2,0 % en peso o del 0,2 al 1,0 % en peso.

60 En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple la relación: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$.

65 En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple la relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, en la que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado de una gráfica de Van Gurp-Palmen (VGP) según lo determinado por análisis mecánico dinámico (DMA) y CDBI₅₀ es el índice de amplitud de la distribución de comonomero según lo determinado mediante análisis de TREF.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple la relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°, en la que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado de una gráfica de van Gurp-Palmen (VGP) según lo determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y $CDBI_{50}$ es el índice de amplitud de la distribución de comonomero según lo determinado mediante análisis de TREF.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple las siguientes relaciones: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$ y $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, en la que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado de una gráfica de van Gurp-Palmen (VGP) según lo determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y $CDBI_{50}$ es el índice de amplitud de la distribución de comonomero según lo determinado mediante análisis de TREF.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple las siguientes relaciones: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; y $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°; en la que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado de una gráfica de van Gurp-Palmen (VGP) según lo determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y $CDBI_{50}$ es el índice de amplitud de la distribución de comonomero según lo determinado mediante análisis de TREF.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno cumple las siguientes relaciones: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (M_n)]$; $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70°; y $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, en la que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado de una gráfica de van Gurp-Palmen (VGP) según lo determinado mediante análisis mecánico dinámico (DMA) y $CDBI_{50}$ es el índice de amplitud de la distribución de comonomero según lo determinado mediante análisis de TREF.

Producción de la película

El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de películas de plástico. El proceso emplea una extrusora que calienta, funde y transporta el plástico fundido, y lo fuerza a través de un troquel anular. Las temperaturas de extrusión típicas son de 165,5 a 260 °C (de 330 a 500 °F), en especial de 176,6 a 237,7 °C (de 350 a 460 °F).

La película de polietileno se extrae del troquel y se conforma en una forma de tubo y, finalmente, se hace pasar a través de un par de rodillos de estiramiento o de laminación. A continuación, se introduce aire comprimido interno desde un mandril, haciendo que el tubo aumente de diámetro formando una "burbuja" del tamaño deseado. Por lo tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, concretamente en la dirección axial (mediante el uso de aire forzado que "sopla" el diámetro de la burbuja) y en la dirección longitudinal de la burbuja (por la acción de un elemento de bobinado 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. La anchura de la película se varía introduciendo más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo así el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o reduciendo la velocidad del rodillo de estiramiento o rodillo de laminación para controlar la velocidad de estiramiento.

A continuación, se hunde la burbuja inmediatamente después de pasar a través de los rodillos de estiramiento o de laminación. La película enfriada se puede procesar luego mediante corte o sellado para producir varios productos de consumo. Aunque no se desea quedar vinculados a teoría alguna, los expertos en la materia de fabricación de películas sopladas creen que, en general, las propiedades físicas de las películas acabadas están influidas 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 la máquina como en la dirección axial o transversal).

En general, se considera deseable un equilibrio de la orientación molecular de la "dirección de la máquina" ("MD") y dirección transversal ("TD"), que es perpendicular a MD), para las películas asociadas con la invención (por ejemplo, pueden verse afectadas la resistencia al impacto del dardo, y las propiedades de desgarro en la dirección de la máquina y la dirección transversal).

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

La descripción anterior se refiere a la preparación de películas monocapa. Las películas multicapa pueden prepararse mediante 1) un proceso de "coextrusión" que permite introducir más de una corriente de polímero fundido en un troquel anular que da lugar a una membrana de película multicapa; o 2) un proceso de laminación en el que las capas de película se laminan conjuntamente.

En una realización de la invención, las películas de la presente invención se preparan usando el proceso de película soplada descrito anteriormente.

Un proceso alternativo es el denominado proceso de película colada, en el que un polietileno se funde en un extrusor, a continuación, se hace pasar a través de un troquel de hendidura lineal, "moldeando" de este modo una película plana fina. La temperatura de extrusión para la película colada es normalmente algo más caliente que la usada en el proceso de película soplada (con temperaturas normalmente operativas de 232,2 a 287,7 °C [de 450 a 550 °F]). En general, la película fundida se enfría (se inactiva) más rápidamente que la película soplada.

En una realización de la invención, las películas de la presente invención se preparan usando el proceso de película fundida.

10 Aditivos

La composición de copolímero de etileno usada en la presente invención para la fabricación de películas también puede contener aditivos tales como, por ejemplo, antioxidantes primarios (tales como fenoles impedidos, incluyendo vitamina E); antioxidantes secundarios (en especial, fosfitos y fosfonitos); agentes de nucleación, plastificantes o adyuvantes de procesamiento de polímeros PPA (por ejemplo, adyuvante de procesamiento unido a fluoroelastómero y/o polietilenglicol), neutralizantes de ácidos, estabilizantes, agentes anticorrosión, agentes de soplado, otros absorbentes de la luz ultravioleta tales como antioxidantes que rompen cadenas, etc., inactivadores, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, agente antibloqueo, pigmentos, colorantes y cargas, y agentes de curado tales como peróxido.

Estos y otros aditivos comunes en la industria de las poliolefinas pueden estar presentes en las composiciones poliméricas del 0,01 al 50 % en peso en una realización y del 0,1 al 20 % en peso en otra realización, y del 1 al 5 % en peso en otra realización más, en la que un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de % en peso con cualquier límite inferior de % en peso.

En una realización de la invención, antioxidantes y estabilizantes tales como fosfitos orgánicos y antioxidantes fenólicos pueden estar presentes en las composiciones poliméricas del 0,001 al 5 % en peso en una realización y del 0,01 al 0,8 % en peso en otra realización, y del 0,02 al 0,5 % en peso en otra realización más. Los ejemplos no limitantes de fosfitos orgánicos que son adecuados son tris(2,4-di-*terc*-butilfenil)fosfito (IRGAFOS 168) y tris(nonilfenil)fosfito (WESTON 399). Los ejemplos no limitantes de antioxidantes fenólicos incluyen 3,5 di-*t*-butil-4-hidroxihipocinamato de octadecilo (IRGANOX 1076) y pentaeritritil-tetraquis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato (IRGANOX 1010); y 1,3,5-Tri(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil-isocianurato (IRGANOX 3114).

Puede haber cargas presentes en la composición de copolímero de etileno del 0,1 al 50 % en peso en una realización y del 0,1 al 25 % en peso de la composición en otra realización, y del 0,2 al 10 % en peso en otra realización más. Las cargas incluyen, pero sin limitación, dióxido de titanio, carburo de silicio, sílice (y otros óxidos de sílice, precipitados o no), óxido de antimonio, carbonato de plomo, blanco de cinc, litopona, circono, corindón, espinela, apatita, polvo de Barytes, sulfato de bario, magnesita, negro de carbón, dolomita, carbonato cálcico, talco y compuestos de hidrotalcita de los iones Mg, Ca, o Zn con Al, Cr o Fe y CO₃ y/o HPO₄, hidratados o no; polvo de cuarzo, carbonato de magnesio clorhídrico, fibras de vidrio, arcillas, alúmina y otros óxidos y carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos, retardantes de la llama de cromo, fósforo y bromados, trióxido de antimonio, sílice, silicona y mezclas de los mismos. Estas cargas pueden incluir, en particular, cualquier otra carga, y cargas porosas y soportes que son conocidos en la técnica.

También puede haber sales de ácidos grasos presentes en las composiciones copoliméricas. Dichas sales pueden estar presentes del 0,001 al 2 % en peso en la composición copolimérica en una realización, y del 0,01 al 1 % en peso en otra realización. Los ejemplos de sales metálicas de ácidos grasos incluyen ácido láurico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido estearil láctico, ácido láctico, ácido ftálico, ácido benzoico, ácido hidroxisteárico, ácido ricinoleico, ácido nafténico, ácido oleico, ácido palmítico y ácido erúxico, metales adecuados incluyendo Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, etcétera. Las sales de ácidos grasos deseables se seleccionan de estearato de magnesio, estearato de calcio, estearato sódico, estearato de cinc, oleato de calcio, oleato de cinc y oleato de magnesio.

Con respecto al proceso físico de producción de la mezcla del copolímero de etileno y uno o más aditivos, debe tener lugar una mezcla suficiente para garantizar que se producirá una mezcla uniforme antes de la conversión en un producto acabado. El copolímero puede estar en cualquier forma física cuando se use para mezclarse con uno o más aditivos. En una realización, los gránulos del reactor, definidos como los gránulos del polímero que se aíslan del reactor de polimerización, se usan para mezclarse con los aditivos. Los gránulos del reactor tienen un diámetro medio de 10 µm a 5 mm, y de 50 µm a 10 mm en otra realización. Como alternativa, el copolímero de etileno está en forma de microgránulos tales como, por ejemplo, aquellos que tienen un diámetro medio de 1 mm a 6 mm que se forman a partir de la extrusión en estado fundido de los gránulos del reactor.

Un método para mezclar los aditivos con el copolímero de etileno es poner en contacto los componentes en un tambor u otros medios físicos de mezcla, estando el copolímero en forma de gránulos de reactor. A esto, le puede seguir, si se desea, la mezcla en estado fundido en un extrusor. Otro método de mezcla de los componentes es la mezcla en estado fundido de microgránulos de copolímero con los aditivos directamente en una extrusora, o

cualquier otro medio de mezcla en estado fundido.

Propiedades de la película

5 La película o capa de película de la presente invención se prepara a partir de los copolímeros de etileno definidos anteriormente. En general, se mezcla un aditivo como se ha descrito anteriormente con el copolímero de etileno antes de la producción de la película. Los copolímeros de etileno y las películas tienen un equilibrio de las propiedades de procesamiento y mecánicas. Por consiguiente, las películas de la presente invención y las fabricadas a partir de un copolímero de etileno que tiene un índice de fluidez I_2 inferior a 1,0 g/10 min, tendrán una resistencia al impacto del dardo ≥ 15.748 g/mm (400 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, y un módulo secante en TD al 1 % superior a 170 MPa en combinación con buenas tasas de producción del procesamiento de películas. Como alternativa, las películas de la presente invención y las fabricadas a partir de un copolímero de etileno que tiene un índice de fluidez I_2 de entre 1 y 2 g/10 min, tendrán una resistencia al impacto del dardo $\geq 7874,02$ g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 190 MPa, y un módulo secante en TD al 1 % superior a 210 MPa en combinación con buenas velocidades de producción del procesamiento de películas.

En realizaciones de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de ≥ 15.748 g/mm (400 g/mil), o $\geq 17.716,5$ g/mm (450 g/mil), o ≥ 19.685 g/mm (500 g/mil), o $\geq 21.653,5$ g/mm (550 g/mil), o ≥ 23.622 g/mm (600 g/mil) o $\geq 25.590,6$ g/mm (650 g/mil) o $\geq 27.559,1$ g/mm (700 g/mil). En una realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 15.748 g/mm (400 g/mil) a 37.401,6 g/mm (950 g/mil). En una realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 15.748 g/mm (400 g/mil) a 33.464,6 g/mm (850 g/mil). En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 15.748 g/mm (400 g/mil) a 33.464,6 g/mm (750 g/mil). En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 19.685 g/mm (500 g/mil) a 37.401,6 g/mm (950 g/mil). En otra realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 19.685 g/mm (500 g/mil) a 33.464,6 g/mm (850 g/mil). En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 19.685 g/mm (500 g/mil) a 33.464,6 g/mm (750 g/mil). En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 21.653,5 g/mm (550 g/mil) a 37.401,6 g/mm (950 g/mil). En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 21.653,5 g/mm (550 g/mil) a 33.464,6 g/mm (850 g/mil). En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 21.653,5 g/mm (550 g/mil) a 33.464,6 g/mm (750 g/mil). En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 23.622 g/mm (600 g/mil) a 37.401,6 g/mm (950 g/mil). En otra realización más de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 23.622 g/mm (600 g/mil) a 33.464,6 g/mm (850 g/mil). En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 15.748 g/mm (400 g/mil) a 27.559,1 g/mm (700 g/mil). En una realización adicional de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de 15.748 g/mm (400 g/mil) a 25.590,6 g/mm (650 g/mil).

En una realización de la invención, la película tendrá un impacto del dardo de $\geq 7874,02$ g/mm (200 g/mil).

40 En realizaciones de la invención, la película tendrá una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD (desgarro en MD/desgarro en TD) inferior a 0,75, o $\leq 0,70$, o $\leq 0,60$, o $\leq 0,50$, o $\leq 0,45$, o $\leq 0,40$, o $\leq 0,35$, o $\leq 0,30$. En otra realización de la invención, la película tendrá una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,010 a 0,75. En otra realización más de la invención, la película tendrá una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,05 a 0,6. En otra realización más de la invención, la película tendrá una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,05 a 0,55. En otras realizaciones más de la invención, la película tendrá una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,1 a 0,50 o de 0,1 a 0,35.

En realizaciones de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de ≥ 140 MPa, o ≥ 150 MPa, o ≥ 160 MPa, o ≥ 175 MPa, o ≥ 180 MPa ≥ 190 MPa, o ≥ 200 MPa, o ≥ 210 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 130 MPa a 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 140 MPa a 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 140 MPa a 275 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 140 MPa a 250 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 150 MPa a 260 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 160 MPa a 260 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 160 MPa a 250 MPa. En otra realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 170 MPa a 250 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 140 MPa a 230 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una

deformación del 1 % de 180 MPa a 280 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 190 MPa a 280 MPa. En otra realización más de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección de la máquina (MD) a una deformación del 1 % de 180 MPa a 260 MPa.

5 En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de ≥ 170 MPa, o ≥ 180 MPa, o ≥ 190 MPa, o ≥ 200 MPa, o ≥ 210 MPa, o ≥ 220 MPa o ≥ 230 Mpa, o ≥ 240 Mpa, o ≥ 250 Mpa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 170 MPa a 310 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 170 MPa a 300 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 170 MPa a 290 MPa. En una realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 170 MPa a 280 MPa. En otra realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 180 MPa a 300 MPa. En otra realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 180 MPa a 290 Mpa. En otra realización más de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 190 MPa a 300 MPa. En otra realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 190 MPa a 290 MPa. En otra realización de la invención, una película de 25,4 micrómetros (1 mil) tendrá un módulo secante en la dirección transversal (TD) a una deformación del 1 % de 200 MPa a 290 MPa.

25 La película o capa de película puede, a modo de ejemplo no limitante, tener un espesor total que varía de 12,7 μm (0,5 mil) a 101,6 μm (4 mil) (nota: 1 mil = 0,254 mm = 25,4 micrómetros), que dependerá, por ejemplo, de la separación del troquel usada durante la fundición de película o el soplado de la película.

30 La descripción anterior se aplica a películas monocapa. Sin embargo, la película de la presente invención puede usarse en una película multicapa. Las películas multicapa pueden fabricarse usando un proceso de coextrusión o un proceso de laminación. En coextrusión, se suministra una pluralidad de corrientes de polímero fundido a un troquel anular (o moldeo plano) que produce una película multicapa al enfriarse. En la laminación, una pluralidad de películas se unen entre sí usando, por ejemplo, adhesivos, uniéndose con calor y presión y similares. Una estructura de película multicapa puede, por ejemplo, contener capas de unión y/o capas de sellado.

35 La película de la presente invención puede ser una capa de piel o una capa de núcleo, y se puede usar en al menos una o una pluralidad de capas en una película multicapa. El término "núcleo" o la expresión "capa central" se refieren a cualquier capa de película interna en una película multicapa. La expresión "capa de piel" se refiere a una capa más externa de una película multicapa (por ejemplo, como la usada en la producción de envases de producto). La expresión "capa sellante" se refiere a una película que está implicada en el sellado de la película a sí misma o a otra capa en una película multicapa. Una "capa de unión" se refiere a cualquier capa interna que adhiere dos capas entre sí.

45 A modo meramente ilustrativo, el espesor de las películas multicapa puede ser de aproximadamente 12,7 a aproximadamente 254 μm (de aproximadamente 0,5 mil a aproximadamente 10 mil) de espesor total.

50 Las películas se pueden usar para bolsas de alta resistencia, películas retráctiles, películas agrícolas, bolsas de basura y bolsas de la compra. Las películas se pueden producir mediante extrusión por soplado, extrusión por colada, coextrusión, y también se pueden incorporar a estructuras laminadas.

Ejemplos

Apartado general

55 Todas las reacciones que implican compuestos sensibles al aire y/o a la humedad se realizaron bajo nitrógeno usando técnicas convencionales de Schlenk y de cánula, o en una caja de manipulación con guantes. Los disolventes de reacción se purificaron usando el sistema descrito por Pangborn *et al.*, en *Organometallics* 1996, v15, pág. 1518, o se usaron directamente después de almacenarse sobre tamices moleculares 4 Å activados. El metilaluminoxano usado fue una solución de MAO al 10 % en tolueno suministrada por Albemarle que se usó tal como se recibió. El soporte usado fue sílice Sylopol 2408 obtenido en W. R. Grace. & Co. El soporte se calcinó mediante fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas, seguido de nitrógeno a 600 °C durante 6 horas y se almacenó en nitrógeno.

65 El índice de fluidez, I_2 , en g/10 min se determinó sobre un Plastómero Tinius Olsen (Modelo MP993) de acuerdo con el Procedimiento A de ASTM D1238 (Operación manual) a 190 °C con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fluidez, I_{10} , se determinó de acuerdo con el Procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10

kilogramos. El índice de fluidez de carga alta, I_{21} , en g/10 min se determinó de acuerdo con el Procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos. La relación de los índices de fluidez (también denominado en ocasiones índice de fluidez) es I_{21}/I_2 .

5 La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) según la norma ASTM D792.

10 La información sobre el peso molecular (PM_p , PM_n y PM_z en g/mol) y la distribución del peso molecular (PM_p/PM_n), y la distribución del peso molecular medio Z (PM_z/PM_p) se analizaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), usando un instrumento comercializado con la marca comercial "Waters 150c", con 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil a 140 °C. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en este disolvente y se procesaron sin filtración. Los pesos moleculares se expresan como equivalentes de polietileno con una desviación típica relativa del 2,9 % para el peso molecular medio en número (" PM_n ") y el 5,0 % para el peso molecular medio en peso (" PM_p "). Se prepararon soluciones de muestra de polímero (de 1 a 2 mg/ml) calentando el polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y girando sobre una rueda durante 4 horas a 150 °C en un horno. El antioxidante 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol (BHT) se añadió a la mezcla con el fin de estabilizar el polímero frente a la degradación oxidativa. La concentración de BHT fue de 250 ppm. Las soluciones de muestra se cromatografiaron a 140 °C en una unidad de cromatografía de alta temperatura PL 220 dotada de cuatro columnas Shodex (HT803, HT804, HT805 y HT806) usando TCB como fase móvil con un caudal de 1,0 ml/minuto, con un índice de refracción diferencial (DRI) como el detector de concentración. Se añadió BHT a la fase móvil a una concentración de 250 ppm para proteger las columnas de la degradación oxidativa. El volumen de inyección de la muestra fue de 200 ml. Los datos brutos se procesaron con el software Cirrus GPC. Las columnas se calibraron con patrones de poliestireno de distribución limitada. Los pesos moleculares de poliestireno se convirtieron a pesos moleculares de polietileno usando la ecuación de Mark-Houwink, como se describe en el método de ensayo de la norma ASTM D6474.

25 La frecuencia de ramificación de las muestras de copolímero (es decir, la ramificación de cadena corta, SCB por cada 1.000 átomos de carbonos) y el contenido de comonomero C_6 (en % en peso) se determinó mediante espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) según el método de ASTM D6645-01. Se usó un espectrofotómetro Thermo-Nicolet 750 Magna-IR dotado del software OMNIC versión 7.2a para las mediciones.

30 La determinación de la frecuencia de ramificación en función del peso molecular (y, por lo tanto, de la distribución de comonomeros) se llevó a cabo usando cromatografía de permeación en gel a alta temperatura (GPC) y FT-IR del eluyente. Para la calibración, se usaron patrones de polietileno con un contenido de ramificación conocido, poliestireno e hidrocarburos con un peso molecular conocido.

35 Las placas moldeadas por compresión extraíbles con hexano se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D5227.

40 Para determinar el índice de amplitud de la distribución de la composición $CDBI_{50}$, (que también se denomina $CDBI(50)$ en la presente invención, por lo que $CDBI_{50}$ y $CDBI(50)$ se usan indistintamente), primero se genera una curva de distribución de la solubilidad para el copolímero. Esto se realiza usando datos adquiridos de la técnica de TREF (véase a continuación). 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 comonomero, a partir del que se determina el $CDBI_{50}$ estableciendo el porcentaje en peso de una muestra de copolímero que tiene un contenido de comonomero dentro del 50 % de la mediana del contenido de comonomero a cada lado de la mediana (véase, el documento WO 93/03093 para la definición de $CDBI_{50}$). El porcentaje en peso de copolímero que se eluye a 90-105 °C se determina calculando el área bajo la curva de TREF a una temperatura de elución de 90 a 105 °C. El porcentaje en peso de copolímero que se eluye por debajo de 40 °C y por encima de 100 °C se determinó de manera similar. Con el fin de simplificar la correlación de la composición con la temperatura de elución, se supone que todas las fracciones tienen un $PM_n \geq 15.000$, en el que PM_n es el peso molecular medio en número de la fracción. Todas las fracciones de peso bajo presentes, en general, representan una porción trivial del polímero. El resto de esta descripción y las reivindicaciones adjuntas mantienen esta convención de asumir que todas las fracciones tienen un $PM_n \geq 15.000$ en la medición del $CDBI_{50}$.

55 El método de fraccionamiento por elución mediante aumento de la temperatura (TREF) específico usado en el presente documento fue el siguiente. Se introdujeron muestras poliméricas homogéneas (granuladas, de 50 a 150 mg) en el recipiente del reactor de una unidad de cristalización-TREF (Polymer ChAR™). El recipiente del reactor se llenó con de 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante de 1 a 3 horas. A continuación, se cargó la solución (de 0,5 a 1,5 ml) en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Tras el equilibrado a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante de 30 a 45 minutos, se dejó cristalizar la solución de polímero con un descenso de la temperatura desde la temperatura de estabilización hasta 30 °C (0,1 °C o 0,2 °C/minuto). Tras el equilibrado a 30 °C durante 30 minutos, se eluyó la muestra cristalizada con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una pendiente de la 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 usando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

Los procedimientos de TREF descritos anteriormente son bien conocidos por los expertos en la materia y se pueden usar para determinar la modalidad de un perfil de TREF, un CDBI₅₀, un % en peso del copolímero que se eluye a o por debajo de 40 °C, un % en peso del copolímero que se eluye a o por debajo de 100 °C, un % en peso del copolímero que se eluye a de 90 °C a 105 °C, un valor de T(75)-T(25), así como las temperaturas o intervalos de temperatura en los que se producen máximos de elución.

Los puntos de fusión que incluyen un punto de fusión máximo (T_m) y el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros se determinan usando un instrumento de ensayo térmico TA DSC Q1000 a 10 °C/min. En una medición de DSC, se aplica a los polímeros un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 200 °C o viceversa, para reducir al mínimo el historial termomecánico asociado con ellos. El punto de fusión y el porcentaje de cristalinidad se determinan mediante la temperatura del máximo 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 máximo de temperatura más alto, cuando hay dos máximos presentes en un perfil de DSC bimodal (normalmente también teniendo la altura del máximo más alta).

La resistencia a la fusión de un polímero se mide en un reómetro capilar Rosand RH-7 (diámetro del cuerpo = 15 mm) con un troquel plano de 2 mm de diámetro, relación L/D 10:1 a 190 °C. Transductor de presión: 68,95 MPa (10.000 psi). Velocidad del pistón: 5,33 mm/min. Ángulo de arrastre: 52 °. Velocidad incremental de arrastre: 50 - 80 m/min² o 65 ± 15 m/min². Una masa fundida de polímero se extruye a través de un troquel capilar a una velocidad constante y, después, la cadena de polímero es estirada a una velocidad de arrastre creciente hasta que se rompe. El valor estacionario máximo de la fuerza en la región de meseta de una curva de fuerza frente al tiempo se define como la resistencia a la fusión del polímero.

Análisis mecánico dinámico (DMA). Las mediciones reológicas (por ejemplo, medidas de cizalla oscilatoria de pequeña deformación (10 %) se llevaron a cabo en un reómetro dinámico de Rheometrics SR5 Stress con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo de barrido de frecuencia con cobertura total de nitrógeno. Las muestras de polímero se estabilizan apropiadamente con los aditivos antioxidantes y luego se insertan en el dispositivo de ensayo durante al menos un minuto de precalentamiento para garantizar que la fuerza normal disminuye de nuevo a cero. Todos los experimentos con DMA se realizan a una deformación del 10 %, de 0,05 a 100 rad/s y a 190 °C. Se usa el software Orchestrator para determinar los parámetros viscoelásticos, incluyendo el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el ángulo de fase (δ), el módulo complejo (G*) y la viscosidad compleja (η*).

A continuación, se ajustaron los datos de viscosidad compleja |η*(ω)| frente a la frecuencia (ω) en la curva usando el modelo empírico modificado de tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalla cero η₀, el tiempo de relajación viscoso característico τ₁ y la amplitud del parámetro a de reología. El modelo empírico simplificado de Carreau-Yasuda (CY) usado es el siguiente:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 / [1 + (\tau_1 \omega)^a]^{(1-n)/a}$$

en el que: |η*(ω)| = magnitud de la viscosidad de cizalla compleja; η₀ = viscosidad de cizalla cero; τ₁ = tiempo de relajación característico; a = "amplitud" del parámetro de reología (que también se denomina "exponente de cizalla de Carreau-Yasuda" o el "parámetro a CY" o simplemente el "parámetro a" en la presente invención); n = fija la pendiente final de la ley de potencia, fijada a 2/11; y ω = frecuencia angular de deformación de cizalla oscilatoria. Los detalles del significado y de la interpretación del modelo CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids", Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987); cada una de las cuales se incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

El índice de pseudoplasticidad (SHI) se determinó de acuerdo con el método proporcionado en la solicitud de patente de EE.UU. n.º 2011/0212315. El SHI se define como SHI(ω)=η*(ω)/η₀ para cualquier frecuencia dada (ω) para la medición de la viscosidad dinámica, en la que η₀ es la viscosidad de cizalla cero a 190 °C determinada a través de la regla empírica de Cox-Merz. η* es la viscosidad compleja a 190 °C que se puede determinar mediante la cizalla dinámica (sinusoidal) o deformación de un copolímero determinada en un reómetro rotacional Rheometrics SR5 Stress usando geometría de placa paralela. De acuerdo con la regla de Cox-Merz-Rule, cuando la frecuencia (ω) se expresa en unidades radianes, a velocidades de cizalla bajas, el valor numérico de η* es igual al de la viscosidad intrínseca convencional basada en mediciones capilares de baja cizalla. El experto en el campo de la reología está bien versado en la determinación de η₀ de este modo.

Las películas de los presentes ejemplos se realizaron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Mass, usando un diámetro del troquel de 101,6 mm (4 pulgadas) y una separación del troquel de 889 μm o 2540 μm (35 o 100 mil) (nota: se añadió PPA de tipo fluoroelastómero a la

resina de la invención 1 para la producción de películas; el análisis de la resina competitiva 2 muestra que hay aproximadamente 250-300 ppm de fluoroelastómero PPA; el análisis de la resina competitiva 3 sugiere que hay presente aproximadamente 600 ppm de Carbowas y fluoroelastómero PPA en total). Esta línea de película soplada tiene una producción convencional de más de 45 kg (100 libras) por hora, y está dotada de un motor de 50 caballos de vapor. La velocidad del tornillo era de 35 a 50 rpm. El tornillo extensor tiene un diámetro de 63,5 μm (2,5 milésimas de pulgada) y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de la línea de congelación (FLH) son de 215,5 a 221,1 $^{\circ}\text{C}$ (de 420 a 430 $^{\circ}\text{F}$) y de 406,4 a 457,2 mm (de 16 a 18 pulgadas), respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación típica de soplado (BUR) para las películas sopladas preparadas en esta línea es de 1,5/1 a 4/1. Para estos experimentos, se usó un troquel anular que con una separación de 889 μm (35 mil). Las películas de este ejemplo se prepararon usando un punto de BUR objetivo de 2,5:1 y un punto objetivo de espesor de película de 25,4 μm (1,0 mil).

La turbidez (%) se midió de acuerdo con los procedimientos especificados en la norma ASTM D 1003-07, usando un medidor de turbidez BYK-Gardner (Modelo Haze-gard plus).

La resistencia al impacto del dardo se midió en un dispositivo de ensayo del impacto del dardo (Modelo D2085AB/P) fabricado por Kayeness Inc. de acuerdo con la norma ASTM D-1709-04 (método A).

Se midieron las resistencias al desgarro en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (TD) en un dispositivo de ensayo del desgarro ProTearTM fabricado por Thwing-Albert Instrument Co. de acuerdo con la norma ASTM D-1922.

La resistencia a la perforación se midió en un dispositivo de ensayo MTS Systems Universal Tester (Modelo SMT(HIGH)-500N-192) de acuerdo con la norma ASTM D-5748.

Se midió el módulo secante en MD o de TD en un instrumento de ensayo universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) a una velocidad de cruceta de 5,08 mm/min (0,2 pulgadas/min) hasta un 10 % de deformación de acuerdo con la norma ASTM D-882-10. El módulo secante en MD o TD se determinó mediante una pendiente inicial de la curva de tensión-deformación desde una deformación de origen al 1 %.

Las pruebas de tensión de la película se realizaron en un instrumento de ensayo universal de 5 cabezas (modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM D-882-10.

El brillo se midió en una unidad Micro-Gloss de 45 $^{\circ}$ BYK-Gardner de acuerdo con la norma ASTM D2457-03.

Se preparó un sello sujetando dos tiras de película de 50,8 μm (2,0 mil) entre las barras de sellado superiores e inferiores calentadas en un sellador SL-5 hecho por Lako Tool durante 0,5 segundos, una presión de sujeción de la barra de sellado de 275,79 kPa (40 psi) para cada temperatura en el intervalo desde el inicio del sellado hasta la fusión. Se midió la resistencia del sello o parámetro de sellabilidad en función de la temperatura de sellado en un instrumento de ensayo universal de 5 cabezas (Modelo TTC-102) de acuerdo con la norma ASTM F88-09.

Ejemplos de la invención

Preparación del sistema catalizador

Síntesis de (1-C₆F₅CH₂-Indenil)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂. Al indeno destilado (15,0 g, 129 mmol) en heptano (200 ml) se añadió BuLi (82 ml, 131 mmol, 1,6 M en hexanos) a temperatura ambiente. Se agitó la mezcla de reacción resultante durante una noche. Se filtró la mezcla y se lavó la torta de filtro con heptano (3 x 30 ml), dando indenillitio (15,62 g, rendimiento del 99 %). Se añadió el indenillitio (6,387 g, 52,4 mmol) en forma de un sólido durante 5 minutos a una solución agitada de C₆F₅CH₂-Br (13,65 g, 52,3 mmol) en tolueno (100 ml) a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de reacción a 50 $^{\circ}\text{C}$ y se agitó durante 4 horas. Se filtró la mezcla del producto y se lavó con tolueno (3 x 20 ml). Se evaporaron las fracciones filtradas combinadas a sequedad para proporcionar 1-C₆F₅CH₂-indeno (13,58 g, 88 %). A una suspensión agitada de TiCl₄•2THF (1,72 g, 5,15 mmol) en tolueno (15 ml), se añadió (t-Bu)₃P=N-Li sólido (1,12 g, 5 mmol) a temperatura ambiente. Se calentó la mezcla de reacción resultante a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se usó esta mezcla que contenía ((t-Bu)₃P=N)TiCl₃ (1,85 g, 5 mmol) en la siguiente reacción. A una solución en THF (10 ml) de 1-C₆F₅CH₂-indeno (1,48 g, 5 mmol) enfriada a -65 $^{\circ}\text{C}$, se añadió *n*-butillitio (3,28 ml, 5 mmol, 1,6 M en hexanos) durante 10 minutos. Se agitó la solución de color naranja oscuro resultante durante 20 minutos y después se transfirió a través de una aguja de extremo doble a una suspensión en tolueno de ((t-Bu)₃P=N)TiCl₃ (1,85 g, 5 mmol). Se retiró el enfriamiento de la mezcla de reacción, que se agitó durante otros 30 minutos. Se evaporaron los disolventes, proporcionando un residuo pastoso amarillo. Se volvió a disolver el sólido en tolueno (70 ml) a 80 $^{\circ}\text{C}$ y se filtró en caliente. Se evaporó el tolueno, proporcionando (1-C₆F₅CH₂-Indenil)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂ puro (2,35 g, 74 %).

Secado del modificador del catalizador. Se cargaron 950 g de Armostat[®] 1800 disponible en el mercado (p. f. 50 $^{\circ}\text{C}$, p.e. > 300 $^{\circ}\text{C}$), que se usó como modificador del catalizador, en un matraz de fondo redondo de 2 l y se fundió en un baño de aceite a 80 $^{\circ}\text{C}$. A continuación, se elevó la temperatura del baño de aceite a 110 $^{\circ}\text{C}$ y se aplicó un alto vacío

mientras se mantenía la agitación. Al principio, se observaron muchas burbujas debido a la liberación de gas y vapor de agua. Aproximadamente dos horas después, la emisión de gas disminuyó y el calentamiento/la evacuación continuó durante otra hora. A continuación, se enfrió el material de Armostat 1800 hasta la temperatura ambiente y se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta su uso.

5 Para determinar el nivel de humedad en el Armostat 1800, se preparó un 15 % en peso de una solución de Armostat 15 en tolueno previamente secada y se determinó la humedad de la solución mediante el método de titulación de Karl- Fischer. Se determinaron los niveles de humedad en Armostat 1800, como se recibieron del proveedor comercial, así como los secados mediante métodos tradicionales (es decir, secando la solución sobre tamices moleculares) y mediante el uso de destilación de agua a baja presión. Se encontró que el modificador de catalizador no purificado producía una solución de tolueno al 15 % en peso que tenía 138 ppm de H₂O. Se encontró que el modificador del catalizador que se secó sobre tamices moleculares producía una solución de tolueno al 15 % en peso que contenía 15-20 ppm de H₂O. Se encontró que el modificador del catalizador que se secó por destilación al vacío de agua producía una solución de tolueno al 15 % en peso que tenía 14-16 ppm de H₂O. Por lo tanto, se ha demostrado que la simple destilación al vacío para eliminar el agua es tan eficaz como los métodos de secado que emplean tamices moleculares. De hecho, la destilación al vacío tiene una ventaja frente al uso de tamices moleculares como agente secante en cuanto a que requiere mucho menos tiempo (los tamices moleculares tardan más de 2 días en secar el modificador del catalizador lo suficiente y se necesitan múltiples lotes de tamices) y es más rentable (el uso de tamices condujo a una disminución de la concentración del modificador del catalizador en la solución de tolueno debido a la absorción del modificador del catalizador en los tamices, y requirió grandes cantidades de disolvente para solubilizar lo suficiente el modificador del catalizador para lograr un contacto eficaz con los tamices).

25 Preparación del catalizador soportado. Se calcinó sílice Sylopol 2408 adquirida de Grace Davison por fluidización con aire a 200 °C durante 2 horas y, posteriormente, con nitrógeno a 600 °C durante 6 horas. Se añadieron 114,273 gramos de sílice calcinada a 620 ml de tolueno. Se añadieron 312,993 g de una solución de MAO que contenía un 4,5 % en peso de Al adquirido en Albemarle a la suspensión de sílice cuantitativamente. Se agitó la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente. La velocidad de agitación debe ser tal que no rompa las partículas de sílice. Se pesaron 2,742 gramos de (1-C₆F₅CH₂-Indenil)((t-Bu)₃P=N)TiCl₂ (preparado como se ha indicado anteriormente en el Ejemplo 1) en un frasco de Pyrex de 500 ml y se añadieron 300 ml de tolueno. Se añadió la solución de complejo metálico cuantitativamente a la suspensión de sílice. La suspensión resultante se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. Se pesaron 21,958 g de 18,55 % en peso de solución en tolueno de Armostat[®] 1800 en un recipiente pequeño y se transfirieron cuantitativamente a la suspensión de sílice. Se agitó la mezcla resultante durante 30 minutos más, tras lo que se filtró la suspensión, produciendo un filtrado transparente. El componente sólido se lavó con tolueno (2 x 150 ml) y después con pentano (2 x 150 ml). Se secó el producto final al vacío a entre 0,06 y 0,026 kPa (entre 450 y 200 mtorr), y se almacenó en nitrógeno hasta su uso. El catalizador terminado tenía un color amarillo claro a naranja claro. El catalizador tenía un 2,7 % en peso de Armostat presente.

40 Polimerización - TSR

Se realizaron experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor de escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento en fase gaseosa continua (para un ejemplo de un reactor TSR montado, véase la solicitud de patente europea n.º 659.773A1). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 75 °C-90 °C con una presión de funcionamiento total de 2.068,4 kPa (300 libras por pulgada cuadrada (psig)). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores del 65,0 y 0,5-2,0 % molar, respectivamente. Se midió el hidrógeno en el reactor en una relación molar de suministro de 0,0008-0,0020 con respecto al suministro de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 34-64 % molar). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora. Se usó un lecho de semillas y, antes de la polimerización, se lavó con una pequeña cantidad de trietilaluminio, TEAL para neutralizar las impurezas. Antes de la introducción del catalizador, se eliminó el TEAL del reactor. El catalizador se suministró al reactor junto con una pequeña cantidad de solución de TEAL diluida (0,25 % en peso) durante la fase de arranque. La adición de TEAL se interrumpió una vez que se alcanzó la velocidad de producción de polímero deseada. Como alternativa, el reactor se puede iniciar con la línea de suministro de catalizador sola durante la fase de arranque de la polimerización (es decir, sin suministrar inicialmente la solución de TEAL). La reacción de polimerización se inició en condiciones de concentración baja de comonomero, seguidas por el ajuste gradual de la proporción del comonomero con respecto al etileno para proporcionar la densidad de polímero diana.

60 Aglomeración de resinas granulares. Se mezclaron 500 ppm de Irganox 1076 y 1000 ppm de Irgafos 168 en seco con la resina granular antes de la aglomeración. La mezcla en polvo resultante se extruyó sobre una extrusora de doble husillo Leistritz con un diámetro de tornillo de 38 mm y una relación UD de 33/1 en atmósfera de nitrógeno para reducir al mínimo la degradación del polímero. Las condiciones de aglomeración de la extrusora se fijaron a una temperatura de fusión de 210 °C con una velocidad de producción de 9,07 a 11,3 kg/h (20 a 25 lb/h), una velocidad de tornillo de 120 rpm y una velocidad del aglomerador de 30 a 40 rpm. La resina aglomerada se enfrió y después se recogió para la caracterización de la resina y la evaluación de la película.

La información de la composición del catalizador y las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 1 (C_2 = etileno; C_6 = 1-hexeno; H_2 = hidrógeno; y C_6/C_2 , por ejemplo, es la relación molar de suministro de cada componente al reactor). Los datos poliméricos para las resinas de la invención resultantes se proporcionan en la Tabla 2. En la Tabla 3, se proporcionan los datos de las películas de la invención fabricadas a partir de las resinas de la invención.

Planta piloto de polimerización

Los experimentos de copolimerización de etileno/1-hexeno se realizaron en un reactor a escala de fase piloto de fase gaseosa en lecho fluidizado continuo. Un ejemplo de una configuración de reactor y parámetros operativos típicos del proceso se da en, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 8.338.551 B2 y en la solicitud de patente europea n.º 1.308.464 A1 (véanse los Ejemplos 10 y 11). Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 80 °C-85 °C con una presión de funcionamiento total de 2.068,4 kPa (300 libras por pulgada cuadrada (psig)). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores del 35-50,0 y 0,5-2,0 % molar, respectivamente. Se midió el hidrógeno en el reactor en una relación molar de suministro de 0,0008-0,0015 con respecto al suministro de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 34-49 % molar). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 100 a 250 kg de polietileno por hora. Se usó un lecho de semillas y, antes de la polimerización, se lavó con una pequeña cantidad de trietilaluminio, TEAL para neutralizar las impurezas. La composición de gas requerida de etileno, 1-hexeno, hidrógeno, nitrógeno y pentano/isopentano en el reactor se construye a las cantidades diana antes de la inyección del catalizador. El nivel de pentano/isopentano puede variar de 9-17 % molar en el reactor. El reactor se inició con la línea de suministro del catalizador sola sin neutralización adicional con TEAL durante el inicio de la polimerización. La reacción de polimerización se inició en condiciones de concentración inferior de comonomero y concentración de hidrógeno superior, seguido por el ajuste gradual de la proporción del comonomero con respecto al etileno y la proporción del hidrógeno con respecto al etileno para conseguir una densidad de polímero y el índice de fluidez diana. La granulación de la resina granular se llevó a cabo según la escala TSR (véase anteriormente).

La información de la composición del catalizador y las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 1 (C_2 = etileno; C_6 = 1-hexeno; H_2 = hidrógeno; y C_6/C_2 , por ejemplo, es la relación molar de suministro de cada componente al reactor). Los datos poliméricos para las resinas de la invención resultantes se proporcionan en la Tabla 2. En la Tabla 3, se proporcionan los datos de las películas de la invención fabricadas a partir de las resinas de la invención.

TABLA 1

N.º de ejemplo	TSR		Planta piloto			
	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3	Inv. 4	Inv. 5	Inv. 6
Catalizador						
Ti, % en peso	0,14	0,12	0,12	0,134	0,134	0,134
Al, % en peso	9,4	7	7	7,86	7,86	7,86
Si, % en peso	35,5	38,3	37,8	37,3	37,3	37,3
Armostat, % en peso	2,7	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Proceso						
Productividad (g de PE/g de Cat)	3.400	1.300	2.480	3.675	5.656	5.339
Etileno (% molar)	50	56	39	45	46	44
Hidrógeno (% molar)	0,035	0,034	0,029	0,027	0,032	0,032
1-Hexeno (% molar)	0,8603	0,9586	0,6903	0,8562	0,8049	0,7671
C_6/C_2 (mol/mol de suministro al reactor)	0,0232	0,0215	0,0251	0,0260	0,0260	0,0260
H_2/C_2 (mol/mol de suministro al reactor)	0,0013	0,0013	0,0015	0,0015	0,0019	0,0019
H_2/C_2 en el reactor (mol/mol de composición gaseosa)	0,00070	0,00062	0,00075	0,00060	0,00070	0,00073
C_6/C_2 en el reactor (mol/mol de composición gaseosa)	0,0172	0,0173	0,0176	0,0190	0,0175	0,0175
Temp. (°C)	80	80	82,5	82,5	80,0	82,5
Velocidad de producción (kg/h)	2,58	2,46	180	172	202	202

Tiempo de residencia (h)	1,8	1,8	2,6	2,0	2,4	2,5
Densidad aparente (kg/m ³ [libras por pie cúbico])	360,4 [22,5]	312,4 [19,5]	329,9 [20,6]	392,4 [24,5]	451,7 [28,2]	418,1 [26,1]
Isopentano y pentano en el reactor, (% molar)	0	11	17	11	12	11
TEAL como neutralizante	sí	no	no	no	no	no

TABLA 2

Propiedades del copolímero						
N.º de copolímero	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3	Inv. 4	Inv. 5	Inv. 6
Densidad (g/cm ³)	0,9208	0,922	0,9226	0,9214	0,9224	0,9228
MI, I ₂ (g/10 min)	0,58	0,53	0,49	0,57	0,56	1,22
MFR, I ₂₁ /I ₂	44,5	42,7	35,3	37,8	43	35,3
I ₁₀ /I ₂	10,9	10,6	9,45	9,67	10,3	9,1
Comonómero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Perfil de TREF	trimodal, T (baja) = 71,5 °C; T (med) = 81,3 °C; T (alta) = 92,3 °C	multimodal, T (alta) = 93,6 °C; T (baja) = 73,6 °C	multimodal, T (alta) = 93,3 °C; T (baja) = 78,5 °C	multimodal, T (alta) = 93,1 °C; T (baja) = 73,4 °C	multimodal, T (alta) = 93,2 °C; T (baja) = 74,4 °C	multimodal, T (alta) = 93,1 °C; T (baja) = 74,9 °C
T (med)- T (baja), °C	9,8	-	-	-	-	-
T (alta)-T (med), °C	11,0	-	-	-	-	-
T (alta)-T (baja), °C	20,2	20,0	14,8	19,7	18,8	18,2
% en peso a 90-105 °C	12,9	15,4	15,9	15,1	14,6	13,9
T(75)-T(25) (°C)	14,4	13,75	9,5	13,7	13,3	13
CDBI ₅₀ (% en peso)	65,6	64,1	71,7	64,2	65,1	64,9
Perfil de comonómero	inverso	inverso	inverso	inverso	inverso	inverso
Temp. de fusión en DSC (°C)	104,2, 120,3	106,4, 121,1	109,3, 120,4	107,2, 120,9	106,6, 120,7	108,5, 120,5
% de cristalinidad	46,1	46,8	49,1	46,6	48,3	48,7
Parámetro a CY	0,0947	0,1228	0,1229	0,2622	0,2320	0,2221
PM _n	20,3 x 10 ³	24.228	24.783	25.646	20.438	20.022
PM _p	97,3 x 10 ³	120.830	118.772	126.052	121.308	103.207
PM _z	226,4 x 10 ³	355.544	334.655	374.146	359.545	313.009
PM _p /PM _n	4,78	4,99	4,79	4,92	5,94	5,15
PM _z /PM _p	2,33	2,94	2,82	2,97	2,96	3,03
Contenido de C ₆ (% en peso)	7,3	6,8	6,0	6,8	6,8	6,5
SCB/1.000 C	12,7	11,8	10,4	11,8	11,9	11,3

ES 2 663 020 T3

Fracciones extraíbles de hexano (% en peso)	0,94	0,89	0,52	0,80	0,90	0,90
Resistencia a la fusión (cN)	5,74	6,39	8,27	6,27	6,00	3,81
Ángulo de fase de cruce VGP (σ^{XO})	59,6	62,81	60,45	64,74	62,01	67,43
SCB/1.000 C a PM de 200.000 - SCB/1.000 C a PM de 50.000	6,1	6,6	3,8	5,9	5,9	5,3
Índice de pseudoplasticidad (SHI)	0,015	0,123	0,065	0,459	0,343	0,429
83,0 - 1,25 (CDBI ₅₀)/(PM _p /PM _n)	65,85	66,94	64,29	66,69	69,30	67,25
80,7 - (CDBI ₅₀)/(PM _p /PM _n)	66,98	67,85	65,79	67,65	69,74	68,10
$72[(l_{21}/l_2)^{-1} + 10^{-6}(\text{PM}_n)]$	3,08	3,43	3,82	3,75	3,15	3,48

TABLA 3

Propiedades de la película						
N.º de película	Inv. 1	Inv. 2	Inv. 3	Inv. 4	Inv. 5	Inv. 6
Separación del troquel (μm [mil])	889 [35]	1,270 [50]	889 [35]	889 [35]	889 [35]	889 [35]
Galga de la película (μm [mil])	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]
Impacto del dardo (g/mm [g/mil])	25.118,1 [638]	17.244,1 [438]	34.921,3 [887]	21.338,6 [542]	26.929,1 [684]	8.858,3 [225]
Resistencia a la perforación (J/mm)	53	57	52	44	44	48
Desgarro en MD (g/mm [g/mil])	4.763,78 [121]	2.637,8 [67]	3.307,09 [84]	3.149,61 [80]	3.110,24 [79]	4.527,56 [115]
Desgarro en TD (g/mm [g/mil])	1.7913,4 [455]	1.9409,4 [493]	1.5944,9 [405]	1.7559,1 [446]	1.7913,4 [455]	1.9724,4 [501]
Módulo secante en MD al 1 % (Mpa)	198	148	228	206	221	230
Módulo secante en TD al 1 % (MPa)	220	264	275	260	263	255
Resistencia a la tracción en MD (MPa)	51,0	51,6	55,3	52,2	55,2	49,6
Resistencia a la tracción en TD (MPa)	48,8	42,5	52,0	47,6	44,6	41,8
Límite elástico en MD (MPa)	10,9	12,2	11,6	11,5	11,5	11,6
Límite elástico en TD (MPa)	11,2	11,7	11,8	12,0	11,8	12,1
Alargamiento final en MD (%)	477	479	483	514	501	567
Alargamiento final en TD (%)	696	677	682	695	684	731
Brillo a 45 ° (%)	50	41	40,8	35	35	50
Turbidez (%)	11,2	14,8	14,5	16,2	17,2	11,2
Capacidad de sellado en películas de 50,8 μm (2,0 mil):						
Temp. de inicio del sellado (°C)	112	115	112	116	117	117

Resistencia máx. al sellado en frío (N)	14,3	14,8	16,7	16,9	15,8	13,7
Temp. a la resistencia máx. al sellado (°C)	130	150	150	150	160	140
Parámetros de procesamiento de películas:						
Temp. de fusión (°C [°F])	220,5 [429]	216,6 [422]	220,5 [429]	219,4 [427]	219,4 [427]	216,1 [421]
Presión de la extrusora (kPa [psij])	500,4- 506,9 [3.450- 3.495]	431,48 [2.975]	588,12 [4.055]	540,84 [3.729]	535,62 [3.693]	428,29 [2.953]
Corriente (amp)	36	33	40	36	36	31
Tensión (V)	190	176	193	189	191	181
Rendimiento específico (kg/h/rpm [lb/h/rpm])	1,14 [2,50]	1,22 [2,70]	1,14 [2,50]	1,14 [2,50]	1,14 [2,50]	1,19 [2,63]
Energía específica (w/kg/h [w/lb/h])	150,8 [68,4]	128,08 [58,1]	170,2 [77,2]	149,9 [68,0]	151,7 [68,8]	123,7 [56,1]
Aditivo PPA (ppm)	650	400	750	750	750	750

Ejemplos comparativos

Ejemplo comparativo 1

5

Preparación del sistema catalizador

El compuesto catalizador de fosfinimina (1,2-(n-propil)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂ se fabricó de manera similar al procedimiento dado en la patente de EE.UU. n.º 7.531.602 (véase el Ejemplo 2).

10

Preparación del catalizador soportado. A una suspensión de sílice deshidratada (122,42 g) en tolueno (490 ml), se añadió un 10 % en peso de la solución de MAO (233,84 g de 4,5 % en peso de Al en tolueno) durante 10 minutos. El recipiente que contenía el MAO se aclaró con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Se agitó la suspensión resultante con un montaje de agitador superior (200 rpm) durante 1 hora a temperatura ambiente. A esta suspensión, se añadió una solución en tolueno (46 ml) de (1,2-(n-propil)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂ (2,28 g) durante 10 minutos. Puede ser necesario calentar esta solución suavemente a 45 °C durante un breve período (5 minutos) para disolver completamente la molécula. Se aclaró el recipiente que contenía la molécula con tolueno (2 x 10 ml) y se añadió a la mezcla de reacción. Tras agitar durante 2 horas (200 rpm) a temperatura ambiente, se añadió a la suspensión una solución en tolueno (22 ml) de Armostat-1800 (que se secó previamente de acuerdo con el método anterior de "Secado de un modificador del catalizador") al 8,55 % en peso, que se agitó además durante 30 minutos. Se filtró la suspensión y se aclaró con tolueno (2 x 100 ml) y, después, con pentano (2 x 100 ml). El catalizador se secó al vacío a menos del 1,5 % en peso de volátiles residuales. Se aisló el catalizador sólido y se almacenó en nitrógeno hasta su uso posterior. El catalizador tenía el 2,7 % en peso de Armostat presente.

25 Polimerización

Se realizaron experimentos continuos de copolimerización en fase gaseosa de etileno/1-hexeno en un reactor a escala técnica de 56,4 l (TSR) en funcionamiento en fase gaseosa continua. Las polimerizaciones de etileno se realizaron a 75 °C-90 °C con una presión de funcionamiento total de 2.068,4 kPa (300 libras por pulgada cuadrada (psig)). Las composiciones en fase gaseosa para etileno y 1-hexeno se controlaron mediante control de proceso en circuito cerrado a valores del 65,0 y 0,5-2,0 % molar, respectivamente. Se midió el hidrógeno en el reactor en una relación molar de suministro de 0,0008-0,0015 con respecto al suministro de etileno durante la polimerización. El nitrógeno constituyó el resto de la mezcla en fase gaseosa (aproximadamente 38 % molar). Una velocidad de producción típica para estas condiciones es de 2,0 a 3,0 kg de polietileno por hora.

35

Aglomeración de resinas granulares. Se mezclaron 500 ppm de Irganox 1076 y 1000 ppm de Irgafos 168 en seco con la resina granular antes de la aglomeración. La mezcla en polvo resultante se extruyó sobre una extrusora de doble husillo Leistritz con un diámetro de tornillo de 38 mm y una relación UD de 33/1 en atmósfera de nitrógeno para reducir al mínimo la degradación del polímero. Las condiciones de aglomeración de la extrusora se fijaron a una temperatura de fusión de 210 °C con una velocidad de producción de 9,07 a 11,3 kg/h (20 a 25 lb/h), una velocidad de tornillo de 120 rpm y una velocidad del aglomerador de 30 a 40 rpm. La resina aglomerada se enfrió y después se recogió para la caracterización de la resina y la evaluación de la película.

40

Las condiciones de polimerización en estado estacionario se proporcionan en la Tabla 4 (C_2 = etileno, C_6 = 1-hexeno; C_6/C_2 es la relación molar de suministro de cada componente al reactor). Los datos poliméricos para la resina comparativa 1 resultante se proporcionan en la Tabla 5. En la Tabla 6, se proporcionan los datos de las películas fabricadas a partir de la resina comparativa 1.

5

TABLA 4

Catalizador	Comp. 1
Productividad (g de PE/g de Cat)	7.700
Hidrógeno (% molar)	0,0298
1-Hexeno (% molar)	1,2110
C_6/C_2 (mol/mol de suministro)	0,0215
Temp (°C)	85
Velocidad de producción (kg/h)	2,53
Tiempo de residencia (h)	1,62
Densidad aparente (kg/m ³ [libras por pie cúbico])	286,7305 [17,9]
Isopentano (% en peso)	0

También se incluyen en la Tabla 5 las resinas comparativas 2-8. En la Tabla 6, se dan las propiedades de las películas correspondientes para las resinas comparativas 2-8. La resina comparativa 2 es un copolímero de etileno Exceed 1018DA™ de 1-hexeno, que está disponible en el mercado en ExxonMobil. Se cree que la resina comparativa 3 es una resina representativa de Enable 20-05™ que se encuentra disponible en el mercado en ExxonMobil. Se cree que la resina comparativa 4 es una resina representativa de Enable 20-10™ que se encuentra disponible en el mercado en ExxonMobil. La resina comparativa 5 es una mezcla fundida de FP-019C y LF-Y819-A. LFY819 representa el 5 % en peso de la mezcla fundida. LF-Y819-A es un material de baja densidad de alta presión que tiene un índice de fluidez I_2 de 0,75 g/10 min y una densidad de 0,919 g/cm³, disponible en NOVA Chemicals. FPs-019-C es un material de baja densidad lineal que tiene un índice de fluidez I_2 de 0,8 g/10 min y una densidad de 0,918 g/cm³, fabricado usando un catalizador de Ziegler-Natta, también disponible en NOVA Chemicals. Las resinas comparativas 6 y 7 son ELITE 5100G™ y ELITE 5400G™, respectivamente, que están fabricadas usando un proceso de solución de reactor doble con un sistema catalizador mixto, y se encuentran disponibles en el mercado en Dow Chemical Company.

10

15

20

TABLA 5

Propiedades del copolímero				
N.º de copolímero	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Densidad (g/cm ³)	0,9171	0,9189	0,9203	0,9191
MI, I_2 (g/10 min)	0,90	1,0	0,47	1,12
MFR, I_{21}/I_2	16,0	16,2	41,2	32,9
I_{10}/I_2	5,76	5,76	10,8	9,45
Comonomero	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Perfil de TREF	bimodal T(baja) = 80,8 °C T(alta) = 91,6 °C	bimodal T(baja) = 81,4 °C T(alta) = 92,9 °C	Un solo máximo a T = 81,5 °C	Un solo máximo a T = 79,5 °C
T(med)-T(baja), °C	ND	ND	ND	ND
T(alta)-T(med), °C	ND	ND	ND	ND
T(alta)-T(baja), °C	10,8	11,5	ND	ND
% en peso a 90-105 °C	10,8	10,9	0,6	0,3
T(75)-T(25) (°C)	9,3	10,0	4,8	5,8
CDBI ₅₀ (% en peso)	75,5	70,8	86,8	85,3
Perfil de comonomero	Ligeramente inverso	inverso	Aprox. plano	Ligeramente negativo

Temp. de fusión en DSC (°C)	108,3; 116,9	107,9; 118,8	111,7	113,4
% de cristalinidad	43,7	45,1	43,8	44,9
Parámetro a CY	0,7314	0,7266	0,0616	0,1543
Perfil del comonomero	Ligeramente inverso	inverso	Aprox. plano	Ligeramente negativo
PM _n (x 10 ³)	105,3	103,8	96	75,1
PM _p (x 10 ³)	59,6	53,1	31,4	25
PM _z (x 10 ³)	167,4	167,4	193	143,1
PM _p /PM _n	1,77	1,96	3,05	3,01
PM _z /PM _p	1,59	1,61	2,0	1,90
Contenido de C ₆ (% en peso)	5,9	6,3	6,5	6,8
SCB/1.000 C	10,2	10,9	11,3	11,9
Fraciones extraíbles de hexano (% en peso)	0,18	0,32	0,39	0,44
Resistencia a la fusión (cN)	3,43	2,56	5,93	3,71
Ángulo de fase de cruce VGP (δ ^{xo})	82,1	84,2	54,3	65,7
SCB/1.000 C a PM de 200.000 -	1,9	1,6	-0,2 (o < 0)	-0,47 (o < 0)
SCB/1.000 C a PM de 50.000				
Índice de pseudoplasticidad	0,99	0,99	< 0,01	0,20
83,0 - 1,25 (CDBI ₅₀)/ (PM _p /PM _n)	29,68	37,84	47,43	47,58
80,7 - (CDBI ₅₀) / (PM _p /PM _n)	38,05	44,58	52,24	52,36
72[(I ₂₁ /I ₂) ⁻¹ + 10 ⁻⁶ (PM _n)]	8,79	8,27	4,01	3,99

TABLA 5 (CONTINUACIÓN)

Propiedades del copolímero				
Copolímero n.º	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8
Densidad (g/cm ³)	0,9192	0,9204	0,9164	0,9182
MI, I ₂ (g/10 min)	0,67	0,82	1,00	0,98
MFR, I ₂₁ /I ₂	32,1	24	32,0	28,2
I ₁₀ /I ₂	8,7	7,08	8,55	7,97
Comonomero	1-hexeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno
Perfil de TREF	bimodal T(baja) = 77,4 °C T(alta) = 94,6 °C	trimodal T(baja) = 66,8 °C T(med) = 84,3 °C T(alta) = 95,4 °C	trimodal T(baja) = 66,1 °C T(med) = 83,5 °C; T (alta) = 94,6 °C	bimodal T(baja) = 80,0 °C T(alta) = 93,8 °C
T(med)-T(baja), °C	ND	17,5	17,4	ND
T(alta)-T(med), °C	ND	11,1	11,1	ND

T(alta)-T(baja), °C	17,2	28,6	28,5	13,8
% en peso a 90-105 °C	13,7	23,3	14,7	18,2
T(75)-T(25) (°C)	16,0	23,3	20,1	15,7
CDBI ₅₀ (% en peso)	58,2	35,2	55,7	54,0
Perfil de comonomero	normal	inverso	inverso	normal
Temp. de fusión en DSC (°C)	107,8; 119,5	94,5; 124,4	100,5; 117,9; 122,5	109,9; 118,4; 121,8
% de cristalinidad	42,4	46,2	41,9	43,1
Parámetro a CY	-	0,4239	0,2666	0,4229
Perfil del comonomero	115,3	99,5	94,4	94,0
PM _n (x 10 ³)	42,1	39,9	36,5	26,7
PM _p (x 10 ³)	421	196,1	192,2	24,5
PM _z (x 10 ³)	2,74	2,49	2,59	3,52
PM _p /PM _n	3,65	1,97	2,03	2,61
Contenido de C ₆ (% en peso)	-	2,6	11,1	9,8
SCB/1.000 C	-	3,3	15,2	13,2
Fraciones extraíbles de hexano (% en peso)	-	0,32	0,52	0,64
Resistencia a la fusión (cN)	-	3,29	4,14	3,24
Ángulo de fase de cruce VGP (δ ^{x0})	-	76,65	70,81	73,97
SCB/1.000 C a PM de 200.000 -	-	3,9	4,0	-2,2
Índice de pseudoplasticidad	-	0,87	0,60	0,84
83,0 - 1,25 (CDBI ₅₀)/ (PM _p /PM _n)	56,45	65,33	56,12	63,82
80,7 - (CDBI ₅₀) / (PM _p /PM _n)	59,46	66,56	59,19	65,36
$72[(1_{21}/1_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$	5,27	5,87	4,89	4,48

TABLA 6

Propiedades de la película				
n.º de película	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5
Separación del troquel (µm [mil])	889 [35]	889 [35]	889 [35]	889 [35]
Galga de la película (µm [mil])	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]	25,4 [1]
Impacto del dardo (g/mm [g/mil])	25.590,6 [650]	18.622 [473]	11.259,8 [286]	12.480,3 [317]
Resistencia a la perforación (J/mm)	71	63	55	57
Desgarro en MD (g/mm [g/mil])	10.118,1 [257]	4.212,6 [107]	5.787,4 [147]	9.212,6 [234]
Desgarro en TD (g/mm [g/mil])	15.944,9 [405]	17.637,8 [448]	18.149,6 [461]	24.763,8 [629]

Módulo secante en MD al 1 % (Mpa)	137	187	156	167
Módulo secante en TD al 1 % (MPa)	166	208	171	208
Resistencia a la tracción en MD (MPa)	56,6	49,9	53,8	51,6
Resistencia a la tracción en TD (MPa)	41,0	49,3	43	47,1
Límite elástico en MD (MPa)	9,1	10,4	9,8	10,2
Límite elástico en TD (MPa)	9,2	10,9	9,7	10,0
Alargamiento final en MD (%)	571	476	593	469
Alargamiento final en TD (%)	654	712	728	770
Brillo a 45 ° (%)	68	60	61	72
Turbidez (%)	7,2	7,7	8,4	5,2
Capacidad de sellado en películas de 50,8 µm (2,0 mil):				
Temp. de inicio del sellado (°C)	103	111	108	103
Resistencia máx. al sellado en frío (N)	9,8	15,5	15,7	14,1
Temp. a la resistencia máx. al sellado (°C)	125	140	160	130
Parámetros de procesamiento de películas:				
Temp. de fusión (°C [°F])	229,4 [445]	221,6 [431]	217,2 [423]	220,5 [429]
Presión de la extrusora (kPa [psi])	33.163,7- 33.474,0 [4.810- 4.855]	27.372,2- 27.682,4 [3.970- 4.015]	21.029,01 [3.050]	27.682,4- 27.958,2 [4.015- 4.055]
Corriente (amp)	51	40	32	40
Tensión (V)	173	190	183	193
Velocidad de salida específica (kg/h/rpm [lb/h/rpm])	1,08 [2,381]	1,13 [2,50]	1,16 [2,56]	1,10 [2,44]
Energía específica (w/kg/h [w/lb/h])	194,4 [88,2]	167,5 [76,0]	129,2 [58,6]	170,2 [77,2]
Aditivo PPA (ppm)	250	250	200	-

Como se muestra en las Tablas 2 y 5, las composiciones de copolímero de etileno de la presente invención (inv.1-6) tienen una relación de los índices de fluidez que es distinto de una resina preparada con (1, 2-(n-propil)(C₆F₅)Cp)Ti(N=P(t-Bu)₃)Cl₂ (Comp. 1) y de EXCEED 1018CA™ disponible en el mercado (Comp. 2). Las resinas de la invención (véase la inv 1-6) tienen un MFR (es decir, I₂₁/I₂) superior a 30, mientras que las resinas comparativas 1 y 2 tienen cada una relación de los índices de fluidez inferior a 30. Además, las composiciones copoliméricas de la invención que tienen un índice de fluidez parcial (inv. 1-5) tienen un MFR similar al de una resina Enable 20-05™ que tiene un índice de fluidez parcial (Comp. 3), pero un perfil de TREF muy diferente. De igual manera, una composición de copolímero de la invención que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1,2 (inv. 6) tiene un MFR similar al de una resina Enable 20-10™ que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1,1 (Comp. 4), pero un perfil de TREF muy diferente. El perfil de TREF de las resinas de la invención es multimodal (bimodal o trimodal con dos o tres máximos destacados separados por 5 °C o más), mientras que las resinas comp. 3 y 4 tienen cada una un solo máximo evidente en el análisis de TREF. Las resinas 1-6 de la invención tienen un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ inferior al 75 % en peso, mientras que las resinas comp. 3 y 4 tienen cada una un CDBI₅₀ superior al 85 %. La comparación de las resinas de la invención 1-6 con resinas ELITE (ejemplos comparativos 6 y 7) muestra que, aunque cada una puede tener un perfil de TREF multimodal (nota: que la resina Elite es un copolímero de etileno y 1-octeno, y la resina de la invención es un copolímero de etileno y 1-hexeno), las resinas de la invención 1-6 tienen una distribución del peso molecular más amplia (PM_p/PM_n superior a 4,0) y un MFR superior (I₂₁/I₂ que es superior a 32). La resina comparativa 8, que es DOWLEX 2045G, y se fabrica usando un catalizador Ziegler-Natta, tiene un perfil de TREF bimodal y un MFR inferior a 30.

Cuando se sopla en la película, las resinas de la invención 1-5 tienen buenos valores de impacto del dardo, buena rigidez y son fáciles de procesar, como lo indica el bajo índice de pseudoplasticidad (SHI) y las altas velocidades de producción específicas.

5 Como se muestra en las Tablas 3 y 6, el impacto del dardo de las resinas del índice de fluidez parcial, las resinas de la invención 1, 3-5 normalmente son superiores a 19.685 g/mm (500 g/mil) y son casi tan buenas como la resina comp. 2, que tiene una relación de los índices de fluidez mucho menor (I_{21}/I_2). Una excepción es la resina de la invención, 2 que tiene un impacto del dardo de 17.244,1 g/mm (438 g/mil). Las resinas de la invención 1, 3-5 también tienen un valor de impacto del dardo superior al de las resinas comparativas de índice de fluidez y/o relación de los índices de fluidez similares: en comparación, por ejemplo, con la resina comp. 3 (una resina de tipo Enable) y la resina comp. 5 (una mezcla fundida de LLDPE y HPLDPE) que tiene valores de impacto del dardo de 18622 g/mm y 12480,3 g/mm (473 g/mil y 317 g/mil), respectivamente, con las resinas de la invención 1, 3, 4 y 5, que tienen un valor de impacto del dardo de 25118,1 g/mm, 34921,3 g/mm, 21338,6 g/mm y 26929,1 g/mm (638 g/mil, 887 g/mil, 542 g/mil y 684 g/mil), respectivamente.

15 La resina de la invención 6 (que tiene un índice de fluidez I_2 de aproximadamente 1, 2 g/10 min) tiene un impacto del dardo algo inferior a 8858,3 g/mm (225 g/mil) que la resina comp. 4 a 11259,8 g/mm (286 g/mil) (que tiene un índice de fluidez similar I_2), pero esto puede deberse al hecho de que también tiene una densidad superior.

20 La rigidez de las resinas de la invención 1-5, indicada por el módulo secante en TD y MD al 1 %, es similar o superior en relación con las resinas comparativas 2, 3 o 5. Como se muestra en las Tablas 3 y 6, las resinas de la invención 1, 3-5 tienen un módulo secante en MD al 1 % superior a 190 MPa cuando se soplan en una película de 25,4 micrómetros (1 mil). Las resinas comparativas 2, 3 y 5 tienen un módulo secante en DM al 1 % de 137, 187 y 167 MPa, respectivamente, cuando se soplan en una película de 25,4 micrómetros (1 mil). Las resinas de la invención 1-5 tienen un módulo secante en TD al 1 % superior a 210 MPa cuando se soplan en una película 25,4 micrómetros (1 mil). Las resinas comparativas 2, 3 y 5 tienen un módulo secante en TD al 1 % de 166, 208 y 208 MPa, respectivamente, cuando se soplan en una película de 25,4 micrómetros (1 mil). Una comparación similar entre la resina de la invención 6 (que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 1, 2 g/10 min) con la resina comp. 4 (que tiene un índice de fluidez I_2 de 1,1 g/10 min), muestra que la resina de la invención 6 tiene un mayor módulo secante en TD y DM al 1 %. La resina de la invención 6 tiene un módulo secante en MD al 1 % de 230 MPa y un módulo secante en TD al 1 % de 255 MPa, mientras que la resina comp. 4 tiene un módulo secante en MD al 1 % de 156 MPa y un módulo secante en TD al 1 % de 171 MPa.

35 En términos de procesabilidad, las resinas de la invención 1-5 se extruyen con una velocidad de producción específica más alta a una presión de cabeza más baja que la resina comparativa 2, que tiene una relación de los índices de fluidez más baja (véanse las Tablas 3 y 6). Las resinas de la invención 1 a 5 tienen una velocidad de producción específica similar en relación con la resina comp. 3, pero, en general, a una presión más baja en la cabeza del extrusor (siendo la resina de la invención 3 una excepción). La resina comp. 5 es una mezcla fundida que comprende una resina lineal de baja densidad LLDPE y un 5 % en peso de resina de polietileno de alta presión y baja densidad (HPLDPE), que se sabe que confiere una procesabilidad mejorada a una LLDPE debido a la presencia de ramificación de cadena larga. Sin embargo, las resinas de la invención 1 a 5 muestran una producción específica más alta incluso a una presión de la cabeza del extrusor más baja que la resina comparativa 5 (véanse las Tablas 3 y 6).

45 Como puede verse en la Tabla 2, las resinas de la invención que tienen un índice de fluidez parcial I_2 , las resinas de la invención 1-5 tienen una distribución de comonomero inversa, un perfil de TREF multimodal, un $CDBI_{50}$ en un intervalo del 45 al 75 % en peso, un MFR dentro de un intervalo de 32 a 50, una PM_p/PM_n dentro de un intervalo de 3,5 a 6,0 y un índice de fluidez I_2 inferior a 1,0 g/10 min. También se muestra en la Tabla 2 que la resina de la invención 6 tiene una distribución de comonomero inversa, un perfil de TREF multimodal, un $CDBI_{50}$ dentro de un intervalo del 45 al 75 % en peso, un MFR dentro de un intervalo de 32 a 50, una PM_p/PM_n dentro de un intervalo de 3,5 a 6,0 y un índice de fluidez I_2 de aproximadamente 1,2 g/10 min.

55 Cada una de las resinas de la invención 1-6 mostradas en la Tabla 2 también tiene una amplia distribución del peso molecular unimodal (véase la Figura 2 como representativa de los copolímeros de etileno de la invención).

Las curvas de TREF representativas se muestran en la Figura 1A para la resina de la invención 1 y en la Figura 1B para la resina de la invención 3. Se muestra una curva de GPC representativa para la resina de la invención 1 en la Figura 2. Se muestra una curva de GPC-FTIR representativa para la resina de la invención 1 en la Figura 3.

60 Un análisis de van Gorp-Palmen es un medio para estudiar la arquitectura de un polímero (por ejemplo, la distribución del peso molecular, linealidad, etc.) reflejada por la morfología de la masa fundida del polímero. Una curva VGP es simplemente una gráfica del ángulo de fase (δ) frente al módulo complejo (G^*), en la que los dos parámetros de reología se obtienen usando el ensayo de barrido de frecuencia del análisis mecánico dinámico (DMA). Un desplazamiento de una curva VGP desde una curva de referencia o una disminución en los ángulos de fase en el intervalo medio del módulo complejo pueden indicar cambios en la morfología de fusión del polímero.

65

Un gráfico de VGP permite la determinación del parámetro de reología de cruce que se define como el punto de intersección obtenido entre la gráfica del ángulo de fase (δ) frente al módulo complejo (G^*) y la gráfica de un ángulo de fase (δ) frente a la viscosidad compleja (η^*). Basándose en una teoría de viscoelasticidad lineal, el parámetro de reología de VGP de cruce o "ángulo de fase de cruce" (δ^{XO}) se produce a una frecuencia (ω) que es igual a la unidad. Es el ángulo de fase en el que el G^* y el η^* son equivalentes. Por lo tanto, el parámetro de reología VGP de cruce se puede determinar en un solo ensayo de DMA.

Las gráficas de VGP de cruce para las resinas comercializadas con los nombres comerciales Exceed 1018CA (Comp. 2) y Enable (Comp.3) se incluyen en las Figuras 4A y 4B, respectivamente. Las gráficas de VGP de cruce para la resina de la invención 1 se muestran en la Figura 4B. Las gráficas de VGP de cruce para la resina comparativa 1, fabricada de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1, se incluyen en la Figura 4A. Finalmente, la resina comercializada con el nombre comercial Elite 5400G (Comp. 7) se incluye en la Figura 4B. Los puntos de cruce de VGP dependen de la arquitectura del copolímero. En general, para las resinas que son más fáciles de procesar, tales como el copolímero 1 de la invención y la resina comparativa 3, el ángulo de fase de VGP al que se produce el cruce definido como δ^{XO} es inferior para las resinas que son más difíciles de procesar, tales como los copolímeros comparativos 1 y 2 (compárense las Figuras 4A y 4B). Para las resinas que son más fáciles de procesar, la forma de las curvas de ángulo de fase-viscosidad compleja y la forma de las curvas de ángulo de fase-módulo complejo, se desvían un poco y se asemejan más a las imágenes especulares entre sí, en relación con las curvas obtenidas para resinas que son más difíciles de procesar (compárense las curvas de la Figura 4A con las curvas de la Figura 4B).

Como se muestra en la Tabla 2, todos los copolímeros de etileno de la invención 1-6 también cumplen una o más de las siguientes relaciones:

- i) $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$;
- ii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$; y
- iii) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70° ;

en las que δ^{XO} es el ángulo de fase cruzado, PM_p , PM_n , I_{21} , I_2 y $CDBI_{50}$ son todos como se han definido anteriormente. Los datos proporcionados en la Tabla 5 muestran que ninguna de las resinas comparativas 1-8 cumplen la condición: i) $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$ y que ninguna de las resinas comparativas 1-4, y 6-8 cumple alguna de las condiciones: ii) $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, o iii) $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70° .

Con otros fines comparativos, se han representado los copolímeros 1-6 de etileno de la invención frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 5. La Figura 5 muestra una gráfica de la ecuación: $(PM_p/PM_n) = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$, así como una gráfica de los valores de PM_p/PM_n frente a $72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$ para las resinas de la invención 1-6, así como varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 5 con fines comparativos son todas resinas que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior, y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³, y que se comercializan con nombres comerciales tales como EliteTM, ExceedTM, MarflexTM, StarflexTM, DowlexTM, SURPASSTM, SCLAIRTM, NOVAPOLTM y EnableTM. Como se puede ver en la Figura 5, ninguna de estas calidades comerciales cumple la condición: $(PM_p/PM_n) = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$. Por el contrario, todas las resinas de la invención 1-6 cumplen la condición: $(PM_p/PM_n) = 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$. Este trabajo demuestra la distinta arquitectura de los copolímeros de etileno de la invención.

Con otros fines comparativos, se han representado los copolímeros 1-6 de etileno de la invención frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 6. La Figura 6 muestra una gráfica de la ecuación: $\delta^{XO} = 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, así como una gráfica de δ^{XO} frente a los valores de $83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ para las resinas de la invención 1-6 y varias resinas comerciales conocidas. Las resinas comerciales incluidas en la Figura 6 con fines comparativos son todas resinas que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior, y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³, y que se comercializan con nombres comerciales tales como EliteTM, ExceedTM, MarflexTM, StarflexTM, DowlexTM, SURPASSTM, SCLAIRTM, NOVAPOLTM y EnableTM. Como se puede ver en la Figura, ninguna de estas calidades comerciales cumple la condición: $\delta^{XO} = 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$. Por el contrario, la mayoría de las resinas de la invención 1-6 cumplen la condición: $\delta^{XO} = 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$. Este trabajo demuestra la distinta arquitectura de los copolímeros de etileno de la invención.

Con otros fines comparativos, se han representado los copolímeros 1-6 de etileno de la invención frente a varias resinas comerciales conocidas en la Figura 7. La Figura 7 muestra una gráfica de la ecuación: $\delta^{XO} = 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$, así como una gráfica de δ^{XO} frente a los valores de $80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ para las resinas de la invención 1-6 y varias resinas comerciales conocidas. La Figura 7 también muestra que las resinas de la invención y las resinas comerciales tienen un δ^{XO} de 55° a 70° . Las resinas comerciales incluidas en la Figura 7 con fines comparativos son todas resinas que tienen un índice de fluidez I_2 de 1,5 g/10 min o inferior, y una densidad de entre 0,916 y 0,930 g/cm³, y que se comercializan con nombres comerciales tales como EliteTM, ExceedTM, MarflexTM, StarflexTM, DowlexTM, SURPASSTM, SCLAIRTM, NOVAPOLTM y EnableTM. Como se puede ver en la Figura 7, ninguna de estas calidades comerciales cumple la condición: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55° a 70° . Por el contrario, todas las resinas de la invención 1-6 cumplen la condición en la que $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) /$

(PM_p/PM_n) a un $\bar{\delta}^{XO}$ de 55 ° a 70 °. Este trabajo demuestra la distinta arquitectura de los copolímeros de etileno de la invención.

Aplicabilidad industrial

5 La copolimerización de etileno con catalizadores de metales de transición es un importante proceso industrial que proporciona polímeros que se emplean en numerosas aplicaciones comerciales tales como, por ejemplo, extrusión en película para su uso en el envasado de alimentos. La presente invención proporciona copolímeros de etileno que son relativamente fáciles de procesar y que pueden convertirse en una película que tenga un buen equilibrio de propiedades físicas, tales como el impacto del dardo y la rigidez.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de etileno que comprende etileno y una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado mediante GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, y un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 45 % en peso al 75 % en peso según lo determinado mediante TREF, y que cumple además la relación: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)].
- 10 2. El copolímero de etileno de la reivindicación 1 que cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55 ° a 70 °.
- 15 3. El copolímero de etileno de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 que cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.
4. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el copolímero de etileno:
- 20 (a) tiene un CDBI₅₀ del 50 % en peso al 75 % en peso;
 (b) tiene una densidad de 0,917 g/cm³ a 0,927 g/cm³;
 (c) tiene una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 4,0 a 6,0; o
 (d) tiene un perfil de TREF multimodal que comprende dos máximos de intensidad que se producen a las temperaturas de elución T(baja) y T(alta); en donde T(baja) es de 65 °C a 85 °C y T(alta) es de 90 °C a 98 °C.
- 25 5. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en el que la alfa-olefina es 1-hexeno.
6. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, copolímero de etileno que tiene una distribución del peso molecular medio Z (PM_Z/PM_p) de 2,0 a 4,0.
- 30 7. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, copolímero de etileno que tiene un valor de T(75)-T(25) de 5 °C a 20 °C según lo determinado mediante TREF.
8. Un proceso de la polimerización de olefinas para producir un copolímero de etileno, proceso que comprende poner en contacto etileno y al menos una alfa-olefina que tiene de 3 a 8 átomos de carbono con un sistema catalizador de la polimerización en un solo reactor de fase gaseosa; copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,936 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado mediante GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 50 % en peso al 75 % en peso según lo determinado mediante TREF y que cumple la siguiente relación: (PM_p/PM_n) ≥ 72 [(I₂₁/I₂₁)⁻¹ + 10⁻⁶ (PM_n)]; en donde el sistema catalizador de la polimerización comprende un solo catalizador de metal de transición, un soporte, un activador del catalizador y un modificador del catalizador; y en donde el catalizador de metal de transición único es un catalizador de fosfinimina del grupo 4 con la fórmula:
- 45
$$(1-R^2\text{-Indenil})Ti(N=P(t\text{-Bu})_3)X_2;$$
- en la que R² es un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo sustituido o no sustituido o un grupo bencilo sustituido o no sustituido, en donde los sustituyentes de los grupos alquilo, arilo o bencilo se seleccionan del grupo que consiste en sustituyentes alquilo, arilo, alcoxi, ariloxi, alquilarilo, arilalquilo y haluro; y en donde X es un ligando activable.
- 50 9. El proceso de polimerización de olefinas de la reivindicación 8, en el que:
- 55 (a) el activador del catalizador es un alquilaluminoxano;
 (b) el modificador del catalizador comprende al menos un compuesto de amina de cadena larga;
 (c) el copolímero de etileno cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55 ° a 70 °; y/o
 (d) el copolímero de etileno cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.
- 60 10. Una capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 7.874,02 g/mm (200 g/mil), un módulo secante en MD al 1 % superior a 140 MPa, un módulo secante en TD al 1 % superior a 175 MPa y una relación del desgarramiento en MD con respecto al desgarramiento en TD de 0,75 o inferior, en donde la capa de película comprende un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,916 g/cm³ a 0,930 g/cm³, un índice de fluidez (I₂) de 0,1 g/10 min a 2,0 g/10 min, una relación de los índices de fluidez (I₂₁/I₂) de 32 a 50, una distribución del peso molecular (PM_p/PM_n) de 3,6 a 6,5, un perfil de distribución inverso del comonomero según lo determinado mediante GPC-FTIR, un perfil de TREF multimodal, un índice de amplitud de la distribución de la composición CDBI₅₀ del 50 % en peso al 75 % en peso
- 65

según lo determinado mediante TREF y que cumple la siguiente relación: $(PM_p/PM_n) \geq 72 [(I_{21}/I_2)^{-1} + 10^{-6} (PM_n)]$.

11. La capa de película de la reivindicación 10, capa de película que tiene una relación del desgarro en MD con respecto al desgarro en TD de 0,45 o inferior.

5 12. La capa de película de la reivindicación 10, capa de película que tiene un impacto del dardo superior a 19.685 g/mm (500 g/mil).

10 13. La capa de película de la reivindicación 10, en la que el copolímero de etileno cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 80,7 - (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$ a un δ^{XO} de 55 ° a 70 °.

14. La capa de película de la reivindicación 10 o la reivindicación 13, en la que el copolímero de etileno cumple además la relación: $\delta^{XO} \leq 83,0 - 1,25 (CDBI_{50}) / (PM_p/PM_n)$.

15

Fig. 1A

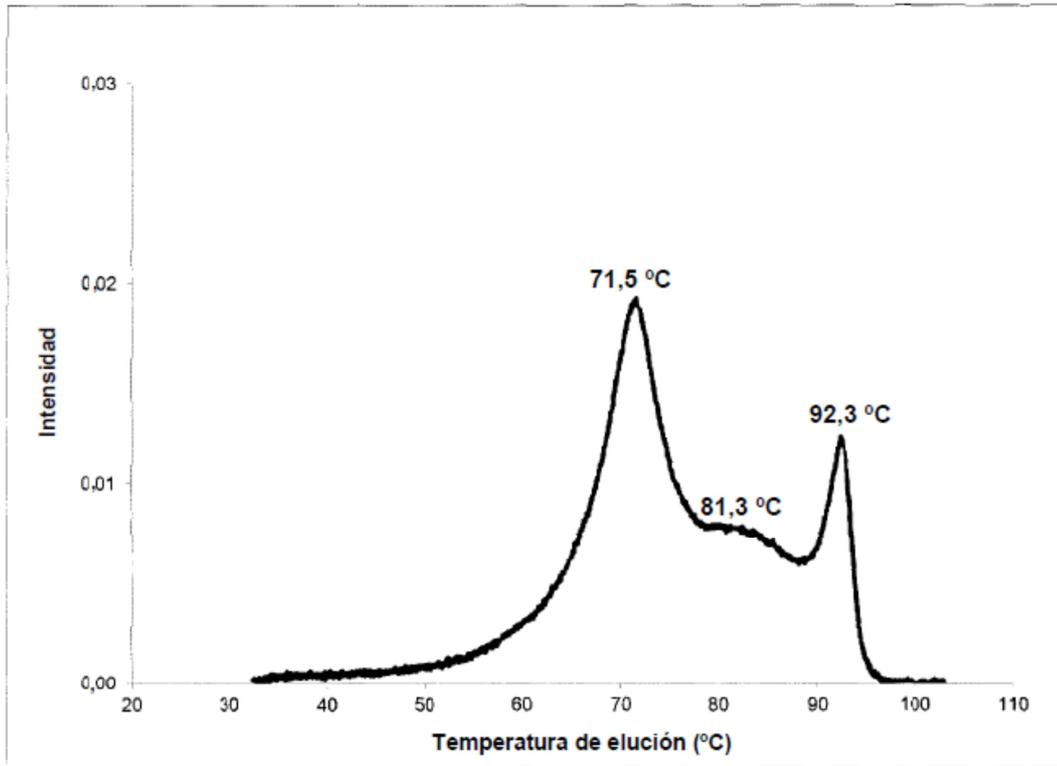


Fig. 1B

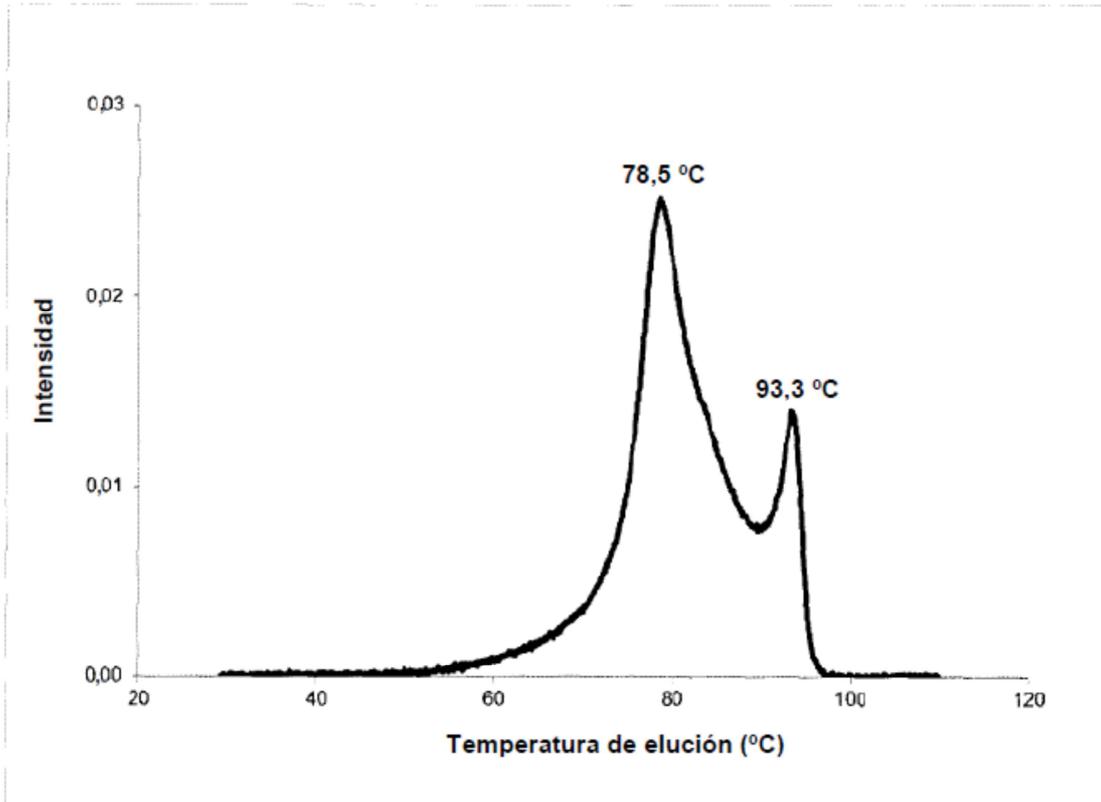


Fig. 2

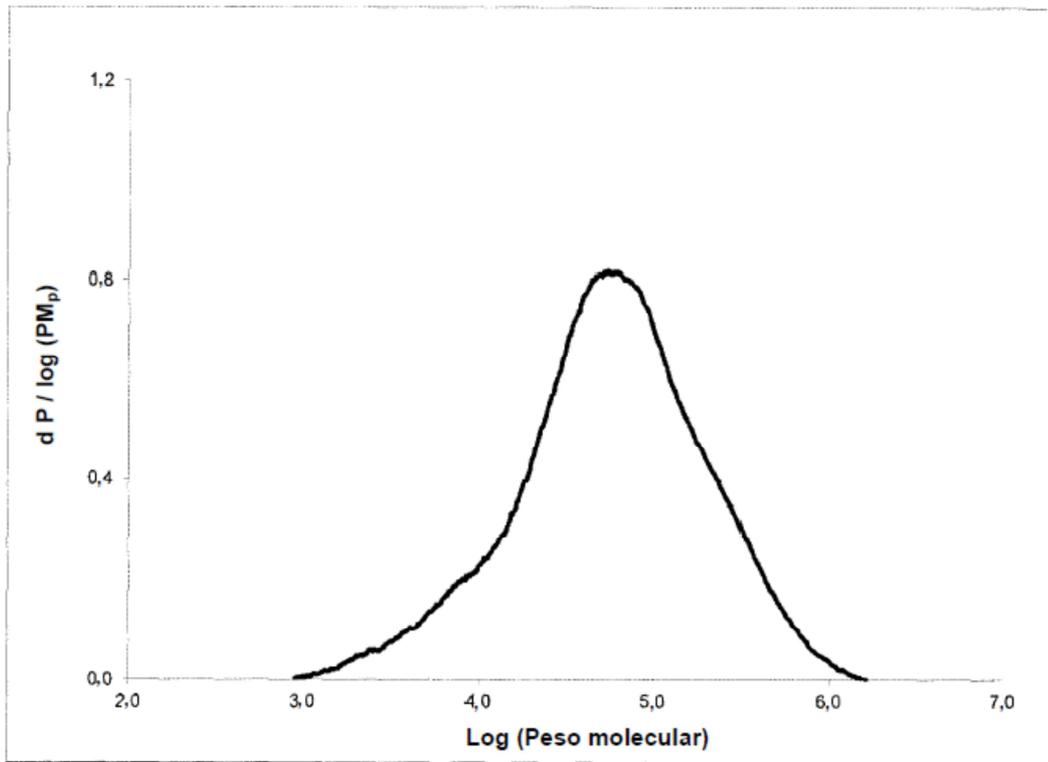


Fig. 3

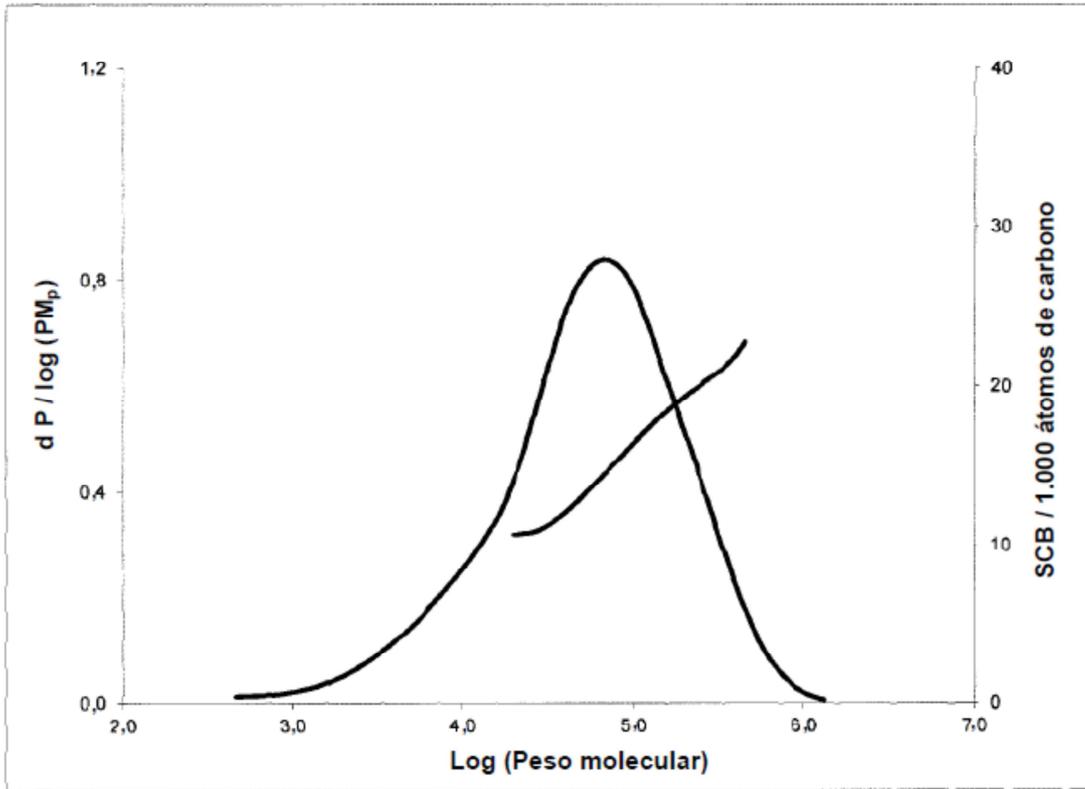


Fig. 4A

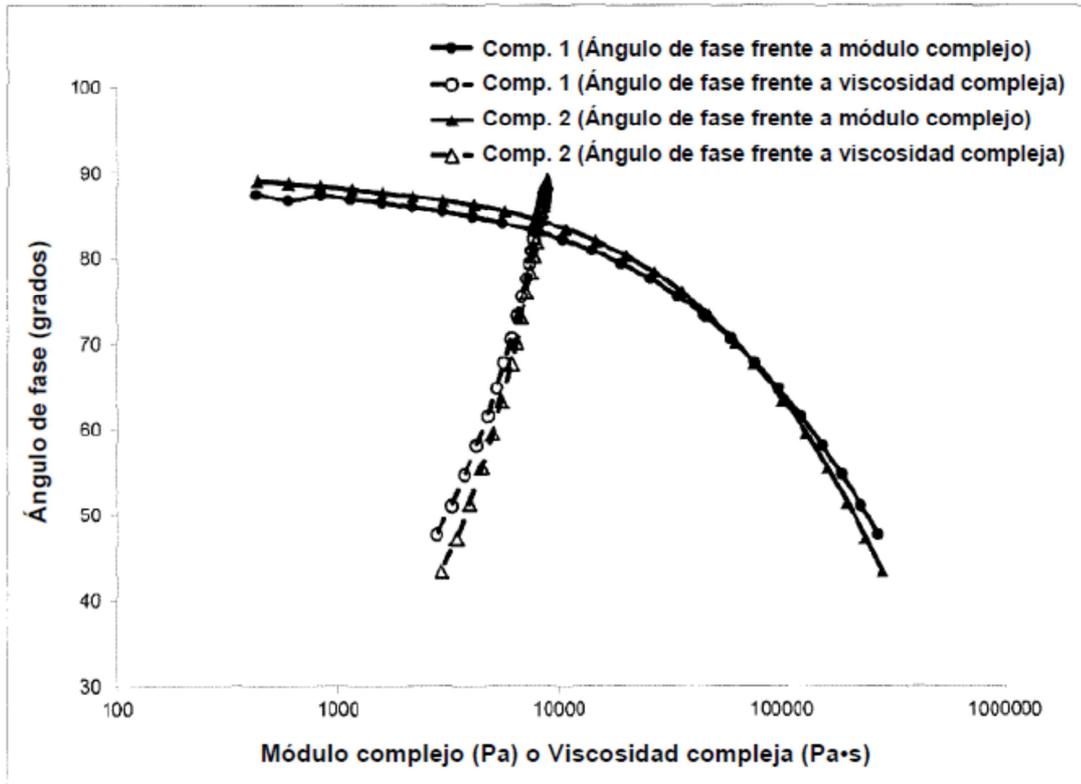


Fig. 4B

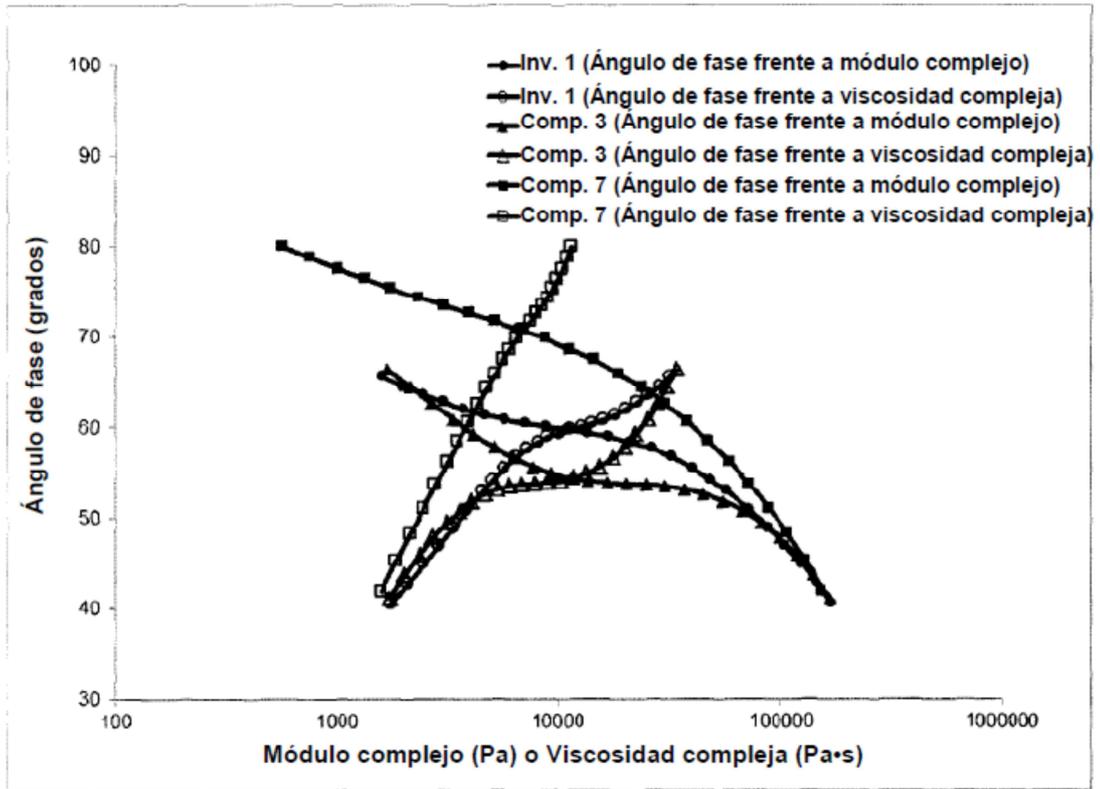


Fig. 5

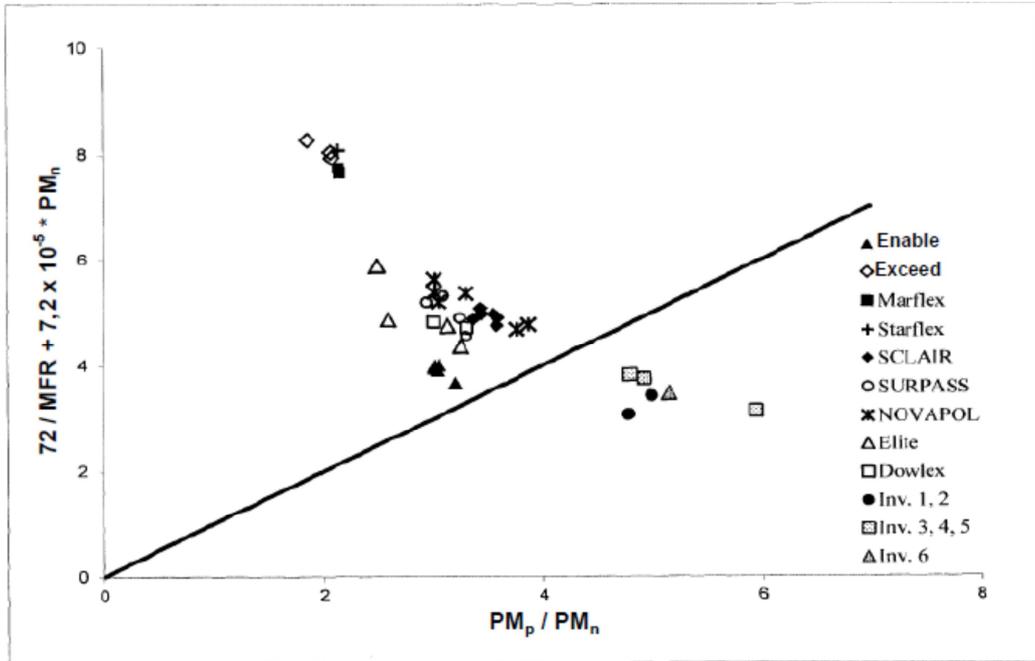


Fig. 6

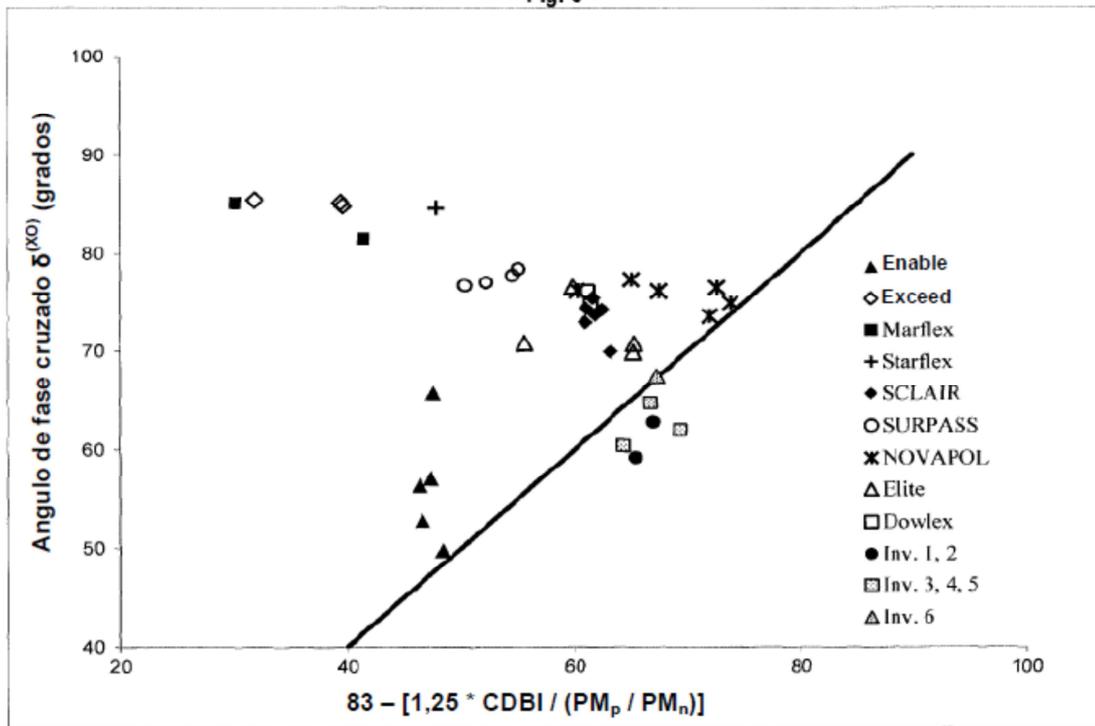


Fig. 7

