

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 013 329**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2015** **PCT/IB2015/055995**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016** **WO16027194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2015** **E 15754032 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025** **EP 3183277**

54 Título: **Polietileno de muy baja densidad producido con catalizador de sitio único**

30 Prioridad:

19.08.2014 US 201462038965 P

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

11.04.2025

73 Titular/es:

NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A.

(100.00%)

Avenue de la Gare 14

1700 Fribourg, CH

72 Inventor/es:

GOYAL, SHIVENDRA;

GILLON, BRONWYN;

DOBBIN, CHRISTOPHER y

SALOMONS, STEPHEN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 013 329 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

Poliétileno de muy baja densidad producido con catalizador de sitio único

5 **Campo técnico**

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

10 **Antecedentes de la técnica**

Las resinas de polietileno de muy baja densidad (VLDPE) catalizadas con metaloceno que se comercializan hoy en día, producidas mediante un proceso en fase gaseosa, proporcionan una gran tenacidad a la película (resistencia al impacto de dardo > 17,72 kg/mm (450 g/mil) para una película monocapa de 0,0254 mm (1 mil), pero suelen tener una serie de inconvenientes. Debido a sus estrechas distribuciones de peso molecular, estas resinas tienen dificultades para convertirse en productos terminados y una tendencia a que las películas hechas con estas resinas se partan en la dirección de la máquina. Asimismo, tanto las resinas de VLDPE catalizadas con metaloceno producidas en un proceso en fase gaseosa como las resinas de VLDPE catalizadas por Ziegler-Natta (Z-N) demuestran una fusión no homogénea del copolímero de VLDPE, es decir, presentan al menos dos picos en la medición por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Existe la necesidad de una resina de VLDPE catalizada en un único sitio que tenga propiedades de alta tenacidad de película que sea relativamente fácil de procesar o convertir en producto terminado. Adicionalmente, existe la necesidad de un copolímero de VLDPE que tenga un comportamiento de fusión uniforme, es decir, que presente un solo pico en una medición de DSC. El documento US 2013/0029125 divulga composiciones de mezcla que comprenden un polímero que contiene etileno lineal y una mezcla de polímeros en el reactor que comprende dos polímeros que contienen etileno con diferentes contenidos de comonomero.

30 **Divulgación de la invención**

Se proporciona un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular M_w/M_n de 2,2 a 4,5, una distribución de peso molecular M_z/M_w de 2,5 a 4, siempre que cuando M_z/M_w es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonomeros normal a plana, un CDBI₅₀ de 55 a 98, y un solo pico en una medición de DSC en donde el copolímero de etileno presenta opcionalmente una distribución inversa de comonomeros, y en donde G' a G'' (500 Pa) a 190 °C es inferior a 40 Pa.

También se proporciona un copolímero de etileno como se describe en este documento hecho a partir de etileno y uno o más comonomeros de alfa olefina C₃₋₁₂ en un proceso continuo de polimerización.

40 También se proporcionan composiciones de polímero que comprenden el copolímero de etileno descrito en este documento. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno y las composiciones de polímero pueden mezclarse con un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), un polietileno de muy baja densidad (VLDPE), o un polietileno de ultra baja densidad (ULDPE).

45 También se proporcionan películas, películas monocapa y multicapa, que comprenden el copolímero de etileno y/o las composiciones de polímero hechas a partir de los mismos.

También se proporcionan artículos de envasado que comprenden el copolímero de etileno y/o las composiciones poliméricas hechas a partir del mismo.

50

Breve descripción de los dibujos

- Figura 1: Mediciones del perfil DSC de para Exceed™ 1015HA
 Figura 2: Mediciones del perfil de DSC para SCLAIR® FP112-A
 55 Figura 3: Mediciones del perfil de DSC para Evolve™ SP 2020
 Figura 4: Mediciones del perfil de DSC para MXSTEN® CV77516
 Figura 5: Mediciones del perfil de DSC para ELITE™ 5500G
 Figura 6: Mediciones del perfil de DSC para EJ1
 Figura 7: Mediciones de perfil de DSC para EJ2
 60 Figura 8: Mediciones de perfil de DSC para EJ3

Mejor modo de llevar a cabo la invención

65 Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

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

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

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

Se conocen otros copolímeros de VLDPE hechos con un catalizador de metalloceno en un reactor en fase gaseosa utilizando etileno y un comonomero hexeno, por ejemplo, los comercializados como Exceed™ 1015, Exceed™ 1012, y similares, por ExxonMobil Chemical Company. Aunque algunas resinas de VLDPE catalizadas con metalloceno producidas en un proceso en fase gaseosa pueden proporcionar una elevada tenacidad de la película (resistencia al impacto de dardo > 17,72 kg/mm (450 g/mil) para una película monocapa de 0,0254 mm (1 mil), también pueden, debido a sus estrechas distribuciones de peso molecular ($M_z/M_w < 2$), tender a dividirse en la dirección de la máquina. Un análisis de algunas resinas de VLDPE catalizadas con metalloceno producidas en un proceso en fase gaseosa revela también una fusión no homogénea del copolímero de VLDPE, es decir, que presenta al menos dos picos en la medición de DSC.

Es, por lo tanto, deseable producir una resina de VLDPE catalizada en un único sitio que tenga propiedades de alta tenacidad de película y que sea relativamente fácil de procesar o convertir en un producto terminado. Adicionalmente, también se desea producir un copolímero de VLDPE que tenga un comportamiento de fusión uniforme, es decir, que presente un solo pico en una medición de DSC. El comportamiento de fusión uniforme de la resina de VLDPE se considera útil para mejorar sus características de adherencia en caliente y sellabilidad, especialmente en aplicaciones de envasado tales como el formado, llenado y sellado vertical (VFFS) y el formado, llenado y sellado horizontal (HFFS). Un ejemplo de polímero que proporciona excelentes características de sellado en aplicaciones VFFS y HFFS es el Surlyn® (comercializado por DuPont) que presenta un comportamiento de fusión uniforme con un solo pico de fusión en la medición de DSC. Sin embargo, Surlyn® es una resina de ionómero cara, y existe el deseo de conseguir buenas características de sellabilidad a partir de un copolímero de VLDPE de menor coste.

Ahora se ha descubierto que puede producirse una nueva composición polimérica de VLDPE con buenas características de procesabilidad y tenacidad con los catalizadores de sitio único en determinadas condiciones de reactor.

La invención proporciona un copolímero de etileno que tiene una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³, una distribución de peso molecular M_w/M_n de 2,2 a 4,5, una distribución de peso molecular M_z/M_w de 2,5 a 4, siempre que cuando M_z/M_w es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonomeros normal a plana, un CDBI₅₀ de 55 a 98; y un solo pico en una medición de DSC en donde el copolímero de etileno presenta opcionalmente una distribución inversa de comonomeros, y en donde G' a G'' (500Pa) a 190 °C es inferior a 40 Pa.

En algunas realizaciones, el índice de fusión, I_2 del copolímero de etileno o de la composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 20 g/10 min, o de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 10 g/10 min, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 g/10 min, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 10 g/10 min, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 5 g/10 min, o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 2 g/10 min.

En algunas realizaciones, M_w/M_n del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 2,6 a 4,5, o de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 4,3, o de aproximadamente 2,6 a aproximadamente 4,3, o de 2,2 a aproximadamente 4,0.

En algunas realizaciones, M_z/M_w del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de 2,5 a aproximadamente 2,8, o es de 2,5 a aproximadamente 3.

Como se describe en este documento, cuando M_z/M_w del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3, el copolímero o composición de etileno exhibe una

distribución inversa de comonomeros, o exhibe una distribución normal de comonomeros, o exhibe una distribución plana de comonomeros.

- 5 En otras realizaciones, M_z/M_w del copolímero de etileno, o composición de polímero hecha a partir del mismo, es de 3 a 4, o de 3 a aproximadamente 3,5, y tiene una distribución de comonomeros del copolímero de etileno, o de la composición polimérica hecha a partir del mismo, que es normal a plana.

- 10 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen un valor G' a $G''_{(500 \text{ Pa})}$ a 190 °C inferior a 35 Pa; o, por ejemplo, inferior a 30 Pa. En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno descritos en este documento tienen un valor G' a $G''_{(500 \text{ Pa})}$ a 190 °C de aproximadamente 20 Pa a aproximadamente 35 Pa.

Los copolímeros de etileno pueden tener un perfil unimodal, unimodal amplio, bimodal o multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.

- 15 Como se usa en este documento, "unimodal" significa que no hay más de un pico distinguible en la curva de GPC medido según el método de ASTM D6474-99. Unimodal incluye un pico en la curva de GPC, donde hay un pico. Unimodal también incluye curvas de GPC que contienen hombros o picos enterrados, que no pueden separarse fácilmente, o desconvolucionarse en picos únicos bien definidos. Las curvas bimodales de GPC comprenden curvas en qué hay un extremo local entre picos, y los picos se pueden separar o desconvolucionar. Como alternativa, el término "bimodal" indica la presencia de dos máximos (que pueden ser iguales o pueden tener un máximo local y un máximo global) en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99. El término "multimodal" indica la presencia de dos o más máximos (nuevamente, estos máximos probablemente tienen un único máximo global, pero podría haber más de un pico igual) en una curva de distribución de peso molecular generada según el método de ASTM D6474-99.

- 25 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil unimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.

- 30 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil unimodal con un hombro o pico enterrado en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.

En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil bimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.

- 35 En una realización de la invención, el copolímero de etileno tendrá un perfil multimodal en una curva de cromatografía de permeación en gel (GPC) generada según el método de ASTM D6474-99.

- 40 El número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono, se mide en relación con las fracciones de copolímero de diferentes pesos moleculares. Cuando se representa en un gráfico de escala semilogarítmica, la línea inclinada (desde fracciones de bajo peso molecular a fracciones de alto peso molecular en el eje x horizontal logarítmico y el número de ramificaciones de cadena corta en el eje vertical y) es la distribución de ramificación de cadena corta determinada por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para las diferentes fracciones de peso molecular. Para una línea inclinada hacia arriba, el número de ramificaciones de cadena corta aumenta con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación del comonomero está "invertida". Para una línea inclinada hacia abajo, el número de ramificaciones de cadena corta disminuye con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación de comonomero es "normal". Para una línea plana, el número de ramificaciones de cadena corta permanece relativamente constante con un aumento del peso molecular y, por tanto, se dice que la incorporación del comonomero es "plana". Puede ser difícil determinar la distribución de ramificación de cadena corta con precisión por FTIR para pesos moleculares más bajos que M_n y para pesos moleculares superiores a M_w debido a la baja concentración de cadenas de polímero en la solución. En esta divulgación, distribución plana de comonomero significa que el número de ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de carbono determinado en M_n y en M_w están dentro de 5 % el uno del otro.

- 55 La expresión "incorporación inversa de comonomero" también significa que en la deconvolución de los perfiles de datos GPC - FTIR, o del fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (TREF), utilizando segmentos de distribución de peso molecular de no menos de 10.000 Da, hay uno o más componentes de mayor peso molecular que tienen una mayor incorporación de comonomero que la incorporación de comonomero en uno o más segmentos de menor peso molecular.

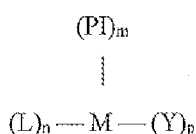
- 60 En algunas realizaciones, los copolímeros de etileno y/o las composiciones poliméricas hechas a partir de los mismos tienen un $CDBI_{50}$ de aproximadamente 75 a 98, o de aproximadamente 65 a aproximadamente 95, o de aproximadamente 70 a aproximadamente 85. En otras realizaciones el $CDBI_{50}$ es de 55 a aproximadamente 70, o de aproximadamente 70 a 98. En otras realizaciones, el $CDBI_{50}$ es mayor de 75.

- 65 Los polímeros descritos en este documento tienen un solo pico en la medición de DSC cuando se mide usando ASTM D3418-12. El método incluye el calentamiento, recocido, enfriamiento y recalentamiento para retirar tensiones

residuales en la muestra. Como se usa en este documento, "un solo pico" significa que no hay más de un pico distinguible en el perfil de DSC (determinado usando la medición de DSC a una velocidad de rampa de 10 °C/min). Un solo pico incluye un pico en la curva de DSC, donde hay un pico. Un solo pico también incluye curvas de fusión de DSC que contienen hombros que no pueden separarse fácilmente o desconvolucionarse en picos bien definidos. Las figuras 1, 2, 3 y 5 muestran más de un pico en los perfiles de DSC. En estas figuras, hay uno o más extremos locales entre los picos, y los picos se pueden separar o desconvolucionar. A menudo, un perfil de DSC con más de un pico se caracteriza por tener un componente identificable de bajo punto de fusión y un componente identificable de alto punto de fusión. Por el contrario, las figuras 6, 7 y 8 y la figura 4 muestran picos únicos en los perfiles de DSC. Estos ejemplos también incluyen un solo pico con uno o más hombros que no pueden separarse fácilmente o desconvolucionar en picos a través de un extremo local bien definido.

En una realización, se proporciona un copolímero de etileno hecho de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C₃₋₁₂, o uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₁₀, en un proceso de polimerización que usa al menos un catalizador de sitio único.

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



en donde M es un metal del grupo 4;

PI es un ligando de fosfinimina;

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

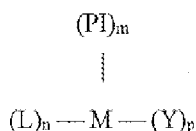
Y es un ligando activable;

m es 1 o 2;

n es 0 o 1; y

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

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



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

El ligando de fosfinimina tiene la fórmula ((R²¹)₃P=N)- en donde cada R²¹ se selecciona independientemente de radicales alquilo C₃₋₆. Por ejemplo, R²¹ es un radical t-butilo.

L es un anillo de carbono de 5 miembros que tiene un enlace deslocalizado dentro del anillo y está unido al átomo de metal a través de enlaces η⁵ y dicho ligando no está sustituido o está completamente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de radicales hidrocarbilo C₁₋₁₀ cuyos sustituyentes hidrocarbilo no están sustituidos o están sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de un átomo de halógeno y un radical alquilo C₁₋₈; un átomo de halógeno; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfuro que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; radicales sililo de fórmula -Si(R)₃ en donde cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, y radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀; y radicales germanilo de fórmula Ge(R)₃ en donde R es como se definió anteriormente. Por ejemplo, el ligando de tipo ciclopentadienilo se selecciona de un radical ciclopentadienilo, un radical indenilo y un radical fluorenilo.

Y se selecciona de un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C₁₋₁₀; un radical alcoxi C₁₋₁₀; un radical óxido de arilo C₅₋₁₀; cada uno de los cuales de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo pueden estar sin sustituir o sustituidos adicionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados de un átomo de halógeno; un radical alquilo C₁₋₈; un radical alcoxi C₁₋₈; un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical amido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfido que está no sustituido o sustituido con hasta dos radicales alquilo C₁₋₈. Por ejemplo, Y se selecciona de un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro y un radical alquilo

C₁₋₄.

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

un compuesto de aluminoxano de fórmula $R^{12}_2AlO(R^{12}AlO)_mAlR^{12}_2$ en donde cada R^{12} se selecciona independientemente de radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ y m es de 3 a 50, y opcionalmente un fenol impedido para proporcionar una relación molar Al:fenol impedido de 2:1 a 5:1 si está presente el fenol impedido; un activador iónico que se puede seleccionar de:

compuestos de fórmula $[R^{13}]^+[B(R^{14})_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, R^{13} es un catión aromático cíclico C₅₋₇ o un catión trifenilmetilo y cada R^{14} se selecciona independientemente de radicales fenilo que están sin sustituir o sustituidos con 3 a 5 sustituyentes seleccionados de un átomo de flúor; una radical alquilo C₁₋₄ que está sin sustituir o está sustituido con un átomo de flúor; un radical alcoxi C₁₋₄ que está sin sustituir o está sustituido con un átomo de flúor; y un radical sililo de fórmula $-Si-(R^{15})_3$; en donde cada R^{15} se selecciona independientemente de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁₋₄; y compuestos de fórmula $[(R^{18})_tZH]^+[B(R^{14})_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, H es un átomo de hidrógeno, Z es un átomo de nitrógeno o un átomo de fósforo, t es 2 o 3 y R^{18} se selecciona de radicales alquilo C₁₋₈, un radical fenilo que está sin sustituir o está sustituido con hasta tres radicales alquilo C₁₋₄; o un R^{18} tomado junto con el átomo de nitrógeno puede formar un radical anilinio y R^{14} es como se definió anteriormente; y compuestos de fórmula $B(R^{14})_3$ en donde R^{14} es como se definió anteriormente; y mezclas de los mismos.

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

En una realización, se proporciona un copolímero de etileno hecho de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C₃₋₁₂ en un proceso continuo de polimerización. En otra realización, el copolímero de etileno está hecho de etileno y uno o más comonómeros de alfa olefina C₄₋₁₀ en un proceso continuo de polimerización. En algunas realizaciones, el proceso de polimerización en solución continuo comprende al menos dos reactores de polimerización.

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

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

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

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

Los procesos en solución para la (co)polimerización de etileno se conocen bien en la técnica. Estos procesos se llevan a cabo en presencia de un disolvente hidrocarburo inerte, por ejemplo, un hidrocarburo C₅₋₁₂ que puede estar sin sustituir o sustituido con un grupo alquilo C₁₋₄, tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano y nafta hidrogenada y sus mezclas. Un ejemplo de un disolvente adecuado que está disponible comercialmente es "Isopar E" (disolvente alifático C₅₋₁₂, ExxonMobil Chemical Company).

Los procesos de polimerización en solución pueden usar dos o más reactores de polimerización. El primer reactor de polimerización puede funcionar a una temperatura más baja ("reactor frío") usando un "catalizador de fosfinimina" descrito anteriormente. En una realización, la temperatura de polimerización en el primer reactor es de

aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C y se opera el reactor caliente, por ejemplo, a una temperatura mayor (hasta aproximadamente 220 °C). En otra realización, el proceso de reacción es un "proceso de media presión", que significa que la presión en cada reactor puede ser hasta aproximadamente 6.000 psi (aproximadamente 42.000 kilopascales o kPa), o de aproximadamente 2.000 psi a aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 14.000 a aproximadamente 22.000 kPa). En otras realizaciones, la presión puede ser aproximadamente 725 psi a aproximadamente 3.000 psi (aproximadamente 5.000 kPa a 22.000 kPa).

Los monómeros adecuados para copolimerización con etileno incluyen mono y diolefinas C₃₋₂₀. Los comonómeros ilustrativos incluyen alfa olefinas C₃₋₁₂ que están sin sustituir o están sustituidas con hasta dos radicales alquilo C₁₋₆, monómeros aromáticos vinilo C₅₋₁₂ que están sin sustituir o están sustituidos con hasta dos sustituyentes seleccionados de radicales alquilo C₁₋₄, diolefinas C₄₋₁₂ de cadena lineal o cíclica que están sin sustituir o están sustituidas por un radical alquilo C₁₋₄. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales alfa olefinas son uno o más de propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, estireno, alfa metilestireno, y las olefinas cíclicas de anillo restringido tales como ciclobuteno, ciclopenteno, dicitropentadieno norborneno, norbornenos sustituidos con alquilo, norbornenos sustituidos con alqueno, y similares, (p. ej. 5-metilen-2-norborneno y 5-etiliden-2-norborneno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno).

En una realización, los polímeros de polietileno son VLDPE que pueden comprender no menos de aproximadamente 60, o no menos de aproximadamente 75 % en peso de etileno y el resto de una o más alfa olefinas C₄₋₁₀. En algunas realizaciones, las alfa olefinas C₄₋₁₀ se seleccionan de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, la alfa olefina C₄₋₁₀ puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 % en peso.

En algunas realizaciones, las composiciones de copolímero o polímero descritas en este documento pueden ser, copolímeros y terpolímeros de etileno, alfa olefinas C₃₋₁₀, y opcionalmente uno o más monómeros de dieno. Generalmente, dichos polímeros contendrán de aproximadamente 50 a aproximadamente 85 % en peso de etileno, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 % en peso de etileno y correspondientemente de 50 a 15 % en peso o de 50 a 25 % en peso de una mezcla de comonómeros de alfa olefinas o dienos C₃₋₁₀. Ejemplos ilustrativos no limitantes de tales dienos son uno o más de dicitropentadieno, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y 1,4-hexadieno.

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

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

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

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

En algunas realizaciones, el primer reactor de polimerización tiene un volumen menor que el segundo reactor de polimerización. En algunas realizaciones, los polímeros de VLDPE producidos en estas condiciones tienen una combinación de propiedades deseables. Por ejemplo, los polímeros de VLDPE de tipo etileno-octeno ilustrados en los siguientes ejemplos tienen una excelente resistencia al impacto de dardo y resistencia a la perforación, (que están habitualmente asociadas con VLDPE preparados usando catalizadores de metaloceno) y presentan una buena procesabilidad (a menudo asociada con VLDPE producidos usando catalizadores Ziegler Natta convencionales). Asimismo, los polímeros de VLDPE ilustrados en los siguientes ejemplos tienen comportamientos de fusión homogéneos presentando un solo pico de fusión en los perfiles de DSC. En algunas realizaciones que muestran esta combinación de propiedades deseables en los polímeros de VLDPE finales, el primer reactor en el proceso de solución se operó por debajo de 140 °C. La Tabla 1 proporciona las condiciones de reacción incluyendo las temperaturas medias del reactor 1 para los tres ejemplos de copolímero de la invención.

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

También se proporcionan composiciones de polímero que comprenden una mezcla de los copolímeros descritos en este documento mezclados con otro polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) o un polietileno de ultra baja densidad (ULDPE). Los expertos en la materia reconocerán que el tipo de mezcla que se necesita depende de la aplicación o producto específico para el que se usará la mezcla. Cuando se usa en tales composiciones mezcladas, los copolímeros descritos en este documento pueden comprender de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 99 % en peso de la composición polimérica, o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 %, o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 %, o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 25 %, o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 90 %, o de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 95 %, o de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 99 % o de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 95 %. El resto de estas composiciones comprende uno o más polímeros adicionales, por ejemplo, poli α -olefinas tales como polietileno o polipropileno, y opcionalmente aditivos como se describió anteriormente en este documento.

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

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

La película que comprende copolímero de polietileno se extrae del troquel y se conforma en forma de tubo y finalmente se pasa a través de un par de rodillos de arrastre o de presión. Luego se introduce aire comprimido interno desde un mandril, lo que hace que el diámetro del tubo aumente formando una "burbuja" del tamaño deseado. Por tanto, la película soplada se estira en dos direcciones, a saber, en la dirección transversal, mediante el uso de aire forzado que "expande" el diámetro de la burbuja y en la dirección longitudinal (o dirección de la máquina) 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. El ancho de la película varía al introducir más o menos aire interno en la burbuja, aumentando o disminuyendo el tamaño de la burbuja. El grosor de la película se controla principalmente aumentando o disminuyendo la velocidad del rodillo de tracción o del rodillo de presión para controlar la velocidad de estiramiento.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Las novedosas características de los copolímeros de polietileno de muy baja densidad (VLDPE) de la invención se demostrarán ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Las composiciones de copolímero de VLDPE se produjeron con un catalizador de sitio único en un proceso en solución de reactor doble usando monómero de etileno y octeno como comonómero. Las propiedades del polímero y de la película se midieron mediante los métodos de ensayo que se describen a continuación.

La densidad del polímero se determinó en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) según ASTM D792.

El índice de fluidez (MI), I₂, en g/10 min se determinó en un plastómetro Tinius Olsen (modelo MP993) según el procedimiento A de ASTM D1238 (operación manual) a 190 °C con un peso de 2,16 kilogramos. El índice de fluidez, I₁₀, en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 10 kilogramos. El índice de fluidez, I₆, en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 6,48 kilogramos. El índice de fluidez de carga alta, I₂₁, en g/10 min se determinó según el procedimiento A de ASTM D1238 a 190 °C con un peso de 21,6 kilogramos. La relación de índice de fluidez (MFR, también denominada a veces

índice de fusión) es I_{21}/I_2 . El exponente de tensión (S.Ex.) es $\log(I_8/I_2) / \log(6480 / 2160)$.

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

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

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

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

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

El método TREF específico utilizado en este documento fue el siguiente. Se introdujeron muestras de polímero (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 20 a 40 ml de 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y se calentó a la temperatura de disolución deseada (por ejemplo, 150 °C) durante 1 a 3 horas. La solución (de 0,5 a 1,5 ml) se cargó luego en la columna TREF llena de perlas de acero inoxidable. Después del equilibrio a una temperatura de estabilización dada (por ejemplo, 110 °C) durante 30 a 45 minutos, la solución de polímero se dejó cristalizar con una caída de temperatura desde la temperatura de estabilización a 30 °C (a una velocidad de 0,1 o 0,2 °C/minuto). Después de equilibrar a 30 °C durante 30 minutos, la muestra cristalizada se eluyó con TCB (0,5 o 0,75 ml/minuto) con una rampa de temperatura de 30 °C a la temperatura de estabilización (0,25 o 1,0 °C/minuto). La columna de TREF se limpió al final del ciclo durante 30 minutos a la temperatura de disolución. Los datos se procesaron utilizando el software Poly ChAR, la hoja de cálculo Excel y el software de TREF desarrollado internamente.

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

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

Se usó la norma ASTM 4 F1921-98 para las mediciones de la adherencia en caliente en el Hot Tack Tester SL-10 de Lako Tool. Para determinar la resistencia de adherencia en caliente, se montaron tiras de película de una pulgada (25,4 mm) de ancho en un SL-10 Hot Tack Tester de Lako Tool con un tiempo de sellado de 0,5 s, tiempo de

enfriamiento de 0,5 s, velocidad de pelado de 33,0 mm/s y presión de sellado de 0,687 N/mm². Se ensayaron cinco probetas a cada temperatura y se presentan los resultados promedio. La resistencia de adherencia en caliente se registra en Newtons (N)/pulgada de ancho.

- 5 Se usó la norma ASTM F88-09A para medir la resistencia del termosellado. Se preparó un sello sujetando dos tiras de película de 0,05 mm (2 mil) entre las barras de sello superior e inferior calentadas en un Sellador SL-5 fabricado por Lako Tool durante 0,5 segundos, presión de sujeción de la barra de sello de 0,27 MPa (40 psi) para cada temperatura en el intervalo desde el comienzo del sellado hasta la fusión. Se midió el parámetro de resistencia del sello o sellabilidad como una función de la temperatura del sello en un Instrument 5-Head Universal Tester (Modelo
- 10 TTC-102). En este ensayo, dos películas se sellan en un intervalo de temperaturas. A continuación, los sellos se envejecieron al menos 24 horas a 23 °C (73 °F) y luego se sometieron a ensayos de tracción. Se utilizaron los siguientes parámetros en la prueba de fuerza de termosellado: anchura de muestra de película, 25,4 mm (1 pulgada); tiempo de sellado de la película, 0,5 segundos; presión de sellado de la película, 0,27 N/mm²; intervalo de temperatura, 80 °C a 150 °C (176 °F a 302 °F) y aumento de temperatura, 5 °C (9 °F). Después de envejecer, se determinó la fuerza de sellado usando los siguientes parámetros de tracción: velocidad de extracción (cruceta), 30,5 cm/minuto (12
- 15 pulgadas/minuto); dirección de extracción, 90° respecto al sello; carga a gran escala, 5 kg (11 lb); y se ensayaron 5 muestras de película a cada incremento de temperatura. La temperatura de inicio del sellado (TIS) es la temperatura mínima a la que la fuerza de termosellado (fuerza por 12,7 mm de muestra de película) supera los 4,4 N.

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

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

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

Copolímeros comparativos e inventivos

- 30 Exceed™ 1015HA, Exceed™ 1012HA y Exact™ 3132 se comercializan por ExxonMobil Chemical Company. ELITE™ 5500G, AFFINITY™ PL1840G, AFFINITY™ PL1880G, ENGAGE™ 8450, ATTANE™ 4201G y ATTANE™ 4203 se comercializan por The Dow Chemical Company; MarFlex® D163 se comercializa por Chevron Phillips Chemical Company; Evolve® SP2020 se comercializa por Prime Polymer Co., Ltd.; MXSTEN® CV77516 se comercializa por
- 35 Westlake Chemical Corporation. El Ejemplo comparativo, SCLAIR® FP1 12-A se comercializa por NOVA Chemicals Corporation.

Los polímeros de ejemplo se prepararon utilizando un catalizador de sitio único en un proceso de solución de reactor doble y las condiciones y reactivos se describen en la Tabla 1.

40

TABLA 1

Condiciones del proceso de la planta piloto			
Tabla de condiciones de proceso de la planta piloto			
ID. DE MUESTRA	EJ1	EJ2	EJ3
Tasa de solución total (kg/h)	577,2	553,0	553,0
Velocidad de solución del reactor 1 (kg/h)	385,7	335,3	326,9
Velocidad de solución del reactor 2 (kg/h)	191,5	214,6	223,1
Concentración de etileno en el Reactor 1 (%)	9,4	8,6	9,0
Concentración de etileno general (%)	12,6	10,5	10,7
División de porcentaje de flujo de etileno: (Reactor 1/(Reactor 1 + Reactor 2)) * 100 (%)	50,0	50,0	50,0
Relación de división de flujo de comonomero: (Reactor 1/(Reactor 1 + Reactor 2))	1,0	1,0	1,0
Relación comonomero/etileno (peso/peso)	0,94	1,24	1,20
Temperatura de entrada del reactor 1 (°C)	35,0	30,0	30,0
Temperatura de entrada del reactor 2 (°C)	35,0	30,0	30,0
Temperatura media del reactor 1 (°C)	134,9	126,5	130,6
Temperatura media del reactor 2 (°C)	187,8	166,0	170,4

(continuación)

Condiciones del proceso de la planta piloto			
Reactor de conversión de etileno 1 (%)	78,5	80,0	80,0
Reactor de conversión de etileno 2 (%)	89,2	83,0	85,0
Hidrógeno en Reactor 1 (ppm)	0,61	0,21	0,73
Hidrógeno en Reactor 2 (ppm)	0,80	0,50	0,50
CAT A Reactor 1 (ppm)	0,09	0,10	0,11
CAT B Reactor 1: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	100	100	100
CAT C Reactor 1: RELACIÓN CAT B (mol/mol)	0,3	0,3	0,3
CAT D Reactor 1: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	1,2	1,2	1,2
CAT A Reactor 2 (ppm)	0,20	0,18	0,26
CAT B Reactor 2: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	40,0	25,0	25,0
CAT C Reactor 2: RELACIÓN CAT B (mol/mol)	0,3	0,3	0,3
CAT D Reactor 2: RELACIÓN CAT A (mol/mol)	1,3	1,3	1,3
Tasa de producción de polímero (kg/h)	91,6	67,8	70,6
Tabla de condiciones de proceso de la planta piloto			
ID. DE MUESTRA	EJ1	EJ2	EJ3
Reactor 1 Velocidad del agitador (rpm)	325	690	690
Reactor 2 Velocidad del agitador (rpm)	408	690	690
Antioxidante 1 (ppm)	1022,7	586	539
Antioxidante 2 (ppm)	1020,1	539	546
CAT A: Componente A del catalizador = dicloruro de ciclopentadieniltitanio(tri- <i>terc</i> -butilfosfinimina) CAT B: Componente B del catalizador = Metilalumoxano (o "MAO"), "MMAO-7" de Akzo-Nobel. CAT C: Componente C del catalizador = 2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-etil-fenol CAT D: Componente D del catalizador = tetrakis(pentafluorofenil)borato Antioxidante 1 = Irganox 1076 disponible comercialmente en BASF Corporation Antioxidante 2 = Irgaphos 168 comercializado por BASF Corporation			

Las propiedades de polímero de los copolímeros comparativos e inventivos se midieron como se describió anteriormente y se informan en la Tabla 2 y la Tabla 3, respectivamente. El índice de fusión, I_2 y los valores de densidad de las resinas en la Tabla 2 provienen de las hojas de datos del producto de las respectivas calidades de resina publicadas por sus fabricantes.

5

TABLA 2

Resina y características moleculares de ejemplos comparativos						
Nombre de la calidad de resina	AFFINITY PL1880G	ENGAGE 8450	AFFINITY PL1840G	Exceed 1015HA	Exceed 1012HA	MarFlex D 163
Densidad (g/cc)	0,902	0,902	0,909	0,915	0,912	0,914
MI, I_2 (g/10 min)	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	0,9
MFR	29,6	24,2	34,7	16,2	16,7	16,7
S.Ex.	1,41	1,3	1,48	1,12	1,13	1,14
P_m/P_n	1,81	1,77	1,91	1,96	2,1	1,59
M_z/M_w	1,70	1,55	1,68	1,68	1,65	1,52
$G' a$ $G''_{(500Pa)}$ (Pa)	60	35	73	8	9	19
CDBI ₅₀	88,8	89,4	83,9	67,1	71,6	73
Número de picos en DSC	1	1	1	2	2	2

TABLA 2 (Continuación)

Resina y características moleculares de ejemplos comparativos							
Nombre de la calidad de resina	Exact 3132	ELITE 5500G	ATTANE 4201G	Evolue SP2020	ATTANE 4203	SCLAIR FP112-A	MXSTEN CV77516
Densidad (g/cc)	0,900	0,914	0,912	0,915	0,905	0,912	0,91
MI, I ₂ (g/10 min)	1,2	1,5	1,0	2,1	0,8	0,9	1,0
MFR	15,7	25,6	30,3	24,4	32,8	30,7	30,8
S.Ex.	1,1	1,29	1,33	1,23	1,35	1,35	1,34
P _m /P _n	2,25	2,62	3,58	3,01	3,6	3,64	3,42
M _z /M _w	1,73	2,40	3,02	2,39	3,21	3,06	2,89
G' a G'' _(500Pa) (Pa)	7	38	39	35	54	49	51
CDBI ₅₀		26,1	51	64,7	50,8	55,7	33,9
Número de picos en DSC	1	2	3	3	3	3	1

TABLA 3

Resina y características moleculares de Ejemplos inventivos			
Nombre de la calidad de resina	EJ 1	EJ 2	EJ 3
Densidad (g/cc)	0,914	0,904	0,906
MI, I ₂ (g/10 min)	0,82	0,44	1,0
MFR	33,6	41,9	42,3
S.Ex.	1,31	1,34	1,34
P _m /P _n	3,66	3,71	4,19
M _z /M _w	2,72	2,58	2,65
G' a G'' _(500Pa) (Pa)	26	31	23
CDBI ₅₀	77,1	83,4	80,6
Número de picos en DSC	1	1	1

- 5 Se puede observar que AFFINITY™ PL1880G, ENGAGE™ 8450, AFFINITY™ PL1840G, Exceed™ 1015HA, Exceed™ 1012HA y MarFlex® D163 tienen una M_w/M_n inferior a 2,2 y M_z/M_w inferior a 2. Exact™ 3132 también tiene una M_z/M_w inferior a 2. En cambio, los ejemplos inventivos tienen una M_w/M_n superior a 2,2 y una M_z/M_w superior a 2, lo que indica una arquitectura molecular diferente en comparación con los copolímeros comparativos.
- 10 Se observa en los perfiles DSC de las Figuras 1, 2, 3 y 5 que las composiciones comparativas de VLDPE (Exceed™ 1015HA, SCLAIR®FP112-A, Evolve® SP2020 y ELITE™ 5500G) tienen más de un pico en la medición de DSC, mientras que los copolímeros de VLDPE inventivos tienen un solo pico en la medición de DSC (Figuras 6, 7 y 8). Mientras que las resinas comparativas AFFINITY™, ENGAGE™ y Exact™, tienen un solo pico de DSC, su M_z/M_w es inferior a 2. Sin embargo, el ejemplo comparativo MXSTEN® CV77516 también tiene un solo pico en la DSC (Figura 4), también tiene un CDBI₅₀ inferior a 55, mientras que los ejemplos inventivos tienen un CDBI₅₀ superior a 55.
- 15

En la Tabla 4 se observa que las películas monocapa que comprenden la composición de copolímero de VLDPE EJ1 tienen una tenacidad de película muy buena (resistencia al impacto de dardo, al desgarro y a la perforación) y una mejor procesabilidad por extrusión (menor necesidad de corriente y menor presión de extrusión) en comparación con la resina de VLDPE producida con metaloceno, Exceed™ 1015HA.

20

Las películas de los ejemplos actuales se fabricaron en una línea de película soplada fabricada por Battenfeld Gloucester Engineering Company de Gloucester, Mass. usando un diámetro de troquel de 101,6 mm (4 pulgadas) y una separación de troquel de 0,889 mm (35 mil). Se añadió al EJ1 un fluoroelastómero tipo PPA (264 ppm de Viton® FreeFlow™ Z110 comercializado por DuPont) a través de un lote maestro para la producción de la película. Exceed™ 1015 contenía adyuvante de procesamiento de polímero como se recibió. Esta línea de película soplada tiene una salida estándar de aproximadamente 45,4 kg/h (100 libras por hora). La velocidad del tornillo está en el intervalo de

25

30 a 50 RPM. El tornillo extrusor (tornillo de barrera) tiene un diámetro de 63,5 mm (2,5 pulgadas) y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La temperatura de fusión y la altura de la línea de congelación (FLH) están en el intervalo de 215 a 227 °C (420 a 440 °F) y de 0,381 a 0,457 m (15-18 pulgadas) respectivamente. La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación de expansión típica (BUR) para películas sopladas preparadas en esta línea es de 2/1 a 4/1. Se usó un troquel anular con una separación de 0,889 mm (35 mil) para estos experimentos. Las películas de este ejemplo se prepararon usando un punto objetivo BUR de 2,5:1 y un punto objetivo de grosor de película de 25,4 micrómetros (1,0 mil). Las propiedades de la película se midieron como se ha descrito anteriormente y se recogen en la Tabla 4.

TABLA 4

Características de la película monocapa		
Propiedades físicas de composiciones comparativas e inventivas:		
	Exceed 1015	EJ1
Separación del troquel mm (mil)	0,889 (35)	0,889 (35)
Calibre de la película mm (mil)	0,0254 (1)	0,0254 (1)
Resistencia al impacto de dardo g/mm (g/mil)	35.944 (913)	39.173 (995)
Resistencia al desgarro MD g/mm (g/mil)	8661 (220)	9094 (231)
Resistencia al desgarro TD g/mm (g/mil)	13.110 (333)	15.551 (395)
Resistencia a la perforación (J/mm)	75	103
Procesabilidad de composiciones comparativas e inventivas:		
Corriente (A)	46	38
Presión de la extrusora MPa (psi)	31,59 (4583)	26,77 (3883)
Producción kg/h (lbs/h)	45,4 (100)	45,4 (100)

Se fabricaron películas coextruidas de tres capas (HDPE/HDPE/VLDPE) con el VLDPE ZN comparativo (SCLAIR® FP112-A) y el VLDPE inventivo de sitio único catalizado (SSC) EJ2, y el VLDPE inventivo SSC EJ3 manteniendo las capas de HDPE similares utilizando la resina de HDPE SCLAIR® 19C comercializada por NOVA Chemicals Corporation. Se compararon la resistencia de adherencia en caliente y la resistencia del termosellado de los copolímeros comparativos e inventivos para las películas multicapa.

Una estructura de película de tres capas puede describirse como capas A-B-C, donde la capa interna B (la capa "núcleo") está intercalada entre dos capas externas "piel" A y C. En muchas películas multicapa, una (o ambas) de las capas de piel está hecha de una resina que proporciona una buena resistencia al sellado y se denomina en este documento capa sellante.

Las películas se fabricaron en una línea de película de coextrusión de tres capas fabricada por Brampton Engineering de Brampton, Ontario, Canadá. El proceso de película soplada por extrusión es un proceso bien conocido para la preparación de película plástica multicapa. El proceso emplea múltiples extrusoras que calientan, funden y transportan los plásticos fundidos y los fuerza a través de múltiples canales en troqueles anulares. Las temperaturas de extrusión típicas son de 165,5 a 260 °C (330 a 500 °F), especialmente de 177 °C a 238 °C (350 a 460 °F). Esta línea de película soplada multicapa tiene una producción estándar de aproximadamente 45,4 kg/h (100 libras por hora). La velocidad del tornillo está en el intervalo de 30 a 50 RPM. Los tornillos de la extrusora de alimentación recta tienen un diámetro de 38,1 mm (1,5 pulgadas) y una relación longitud/diámetro (L/D) de 24/1. La altura de la línea de congelación (FLH) es de aproximadamente 0,483 m (19 pulgadas). La burbuja de película soplada se enfría con aire. La relación de expansión típica (BUR) para películas sopladas preparadas en esta línea es de 1,5/1 a 4/1. Se usó un troquel anular con una separación de 2,54 mm (100 mil) para estos experimentos. Las películas de tres capas de estos ejemplos se prepararon utilizando un punto objetivo BUR de 2,5:1 y un punto objetivo de espesor total de la película de 53,3 micrómetros (2,1 mil), comprendiendo cada capa un tercio de la estructura total.

La capa A y la capa B son homopolímeros de polietileno de alta densidad convencionales que tienen un índice de fusión, I₂ de aproximadamente 0,95 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,958 g/cc (vendidos bajo la marca registrada SCLAIR® 19C por NOVA Chemicals Corporation) y denominados en estos ejemplos como HDPE. La capa C (Tabla 5) se fabricó a partir de los polímeros/mezclas de polímeros mostrados en la Tabla 5.

TABLA 5

Evaluación de las propiedades de sellado de las estructuras de tres capas				
		Capa A	Capa B	Capa C
	Relación de capas (% en peso)	33,3	33,4	33,3
Película Co-ex 1	Materiales	HDPE	HDPE	SCLAIR® FP112-A
Película Co-ex 2	Materiales	HDPE	HDPE	EJ 2
Película Co-ex 3	Materiales	HDPE	HDPE	EJ 3

TABLA 6

Datos de termosellado de las estructuras de tres capas			
	Película Co-ex 1	Película Co-ex 2	Película Co-ex 3
Temperatura de sellado (°C)	Fuerza (N)	Fuerza (N)	Fuerza (N)
80	0,3	0,2	3,3
85	1,2	5,2	6,62
90	9,6	9,00	9,8
95	12,3	12,4	12,20
100	13,40	13,90	14,72
110	14,14	14,30	15,10

5

TABLA 7

TIS de las estructuras de tres capas			
	Película Co-ex 1	Película Co-ex 2	Película Co-ex 3
TIS (°C)	87	84	82

TABLA 8

Datos de adherencia en caliente de las estructuras de tres capas			
	Película Co-ex 1	Película Co-ex 2	Película Co-ex 3
Temperatura de sellado (°C)	Prom. Fuerza (N)	Prom. Fuerza (N)	Prom. Fuerza (N)
75	0,43	0,38	0,42
80	0,51	0,43	0,57
90	1,81	2,37	1,82
95	3,37	4,89	3,39
100	4,65	9,29	5,71
105	5,62	11,35	8,92
110	5,21	11,27	8,85

10 La temperatura de iniciación del sellado para el Ejemplo inventivo 2 y el Ejemplo 3 es aproximadamente de 3 a 5 °C inferior a la de SCLAIR® FP112-A comercial, al tiempo que se consiguen resistencias de sellado globales similares de 14-15 N a 110 °C.

15 La resistencia de adherencia en caliente es la fuerza, medida en Newtons, necesaria para separar un sello de película bicapa caliente. A una temperatura de aproximadamente 110 °C, los copolímeros de etileno inventivos EJ 2 y EJ 3 muestran picos de resistencia de adherencia en caliente que son más de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 120 % superiores en comparación con la resina Z-N convencional, comercializada como SCLAIR® FP112-A. Por ejemplo, se desea una alta resistencia de adherencia en caliente, en aplicaciones de formado, llenado y sellado, donde el contenido del envase se introduce en una bolsa con el sello aún caliente. Dado que el contenido puede ser pesado y se envasa a gran velocidad, la alta resistencia de adherencia en caliente es deseable para que pueda soportar una
20 cierta carga a una alta velocidad de carga mientras el sello está aún caliente.

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

25

Aplicabilidad industrial

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

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno que tiene

- 5 1a) una densidad de 0,890 a 0,915 g/cm³, determinada según la norma ASTM D792;
 1b) una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,2 a 4,5, determinada según la norma ASTM 6474-99;
 1c) una distribución de peso molecular (M_z/M_w) de 2,5 a 4, determinada según la norma ASTM 6474-99, siempre
 que cuando M_z/M_w es mayor de 3, el copolímero tiene además una distribución de comonomeros normal a plana,
 1d) un CDBI₅₀ de 55 a 98, determinado mediante el método establecido en la descripción, y
 10 1e) un solo pico en una medición de DSC, determinado según la norma ASTM D3418-12;
 en donde el copolímero de etileno presenta opcionalmente una distribución inversa de comonomeros;
 en donde G' a G'' (500 Pa) a 190 °C es inferior a 40 Pa, determinado mediante el método establecido en la descripción.

15 2. Un copolímero de etileno según la reivindicación 1, en donde la distribución de peso molecular M_z/M_w es mayor de 3 y el copolímero tiene una distribución de comonomeros de normal a plana.

3. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el índice de fusión, I_2 es de 0,25 a 20 g/10 min, determinado según la norma ASTM D1238 Procedimiento A a 190 °C con un peso de 2,16 kg; opcionalmente de 0,25 a 10 g/10 min; opcionalmente de 10 a 20 g/10 min; opcionalmente de 0,4 a 10 g/10 min; opcionalmente de 0,4 a 2 g/10 min.

20 4. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde M_w/M_n es de 2,6 a 4,5; opcionalmente de 3,5 a 4,3; opcionalmente de 2,6 a 4,3.

5. El copolímero de etileno de las reivindicaciones 1 o 2, en donde M_z/M_w es de 2,5 a 2,8; o de 2,5 a 3.

25 6. El copolímero de etileno de las reivindicaciones 1 o 2 en donde M_z/M_w es de 3 a 4; opcionalmente de 3 a 3,5.

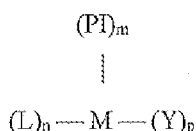
7. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde la medición de DSC del copolímero muestra un solo pico con un hombro; o en donde el trazo de la GPC del copolímero es bimodal; o en donde el trazo de la GPC del copolímero es bimodal y los dos picos están separados por un valle; o en donde el trazo de la GPC del copolímero es bimodal pero los dos picos, aunque discernibles, pueden no ser fácil de desconvolucionar.

8. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde el CDBI₅₀ es de 65 a 95; opcionalmente de 70 a 85; o en donde el CDBI₅₀ es mayor de 75 a 98; o en donde el CDBI₅₀ es de 55 a 70; o en donde el CDBI₅₀ es de 70 a 98; en donde el CDBI₅₀ se determina mediante el método expuesto en la descripción.

35 9. El copolímero de etileno de la reivindicación 1, en donde G' a G'' (500 Pa) a 190 °C es inferior a 35 Pa; opcionalmente inferior a 30 Pa; opcionalmente de 20 Pa a 35 Pa.

40 10. El copolímero de etileno de la reivindicación 1 hecho de etileno y de uno o más comonomeros de alfa olefina C₃₋₁₂ en un proceso continuo de polimerización, en donde el proceso continuo de polimerización en solución comprende al menos un reactor de polimerización; o en donde el proceso continuo de polimerización en solución comprende al menos dos reactores de polimerización.

45 11. El copolímero de etileno de la reivindicación 10, hecho de etileno y de uno o más comonomeros de alfa olefina C₃₋₁₂ en un proceso de polimerización que usa al menos un catalizador de sitio único; opcionalmente, en donde el catalizador de sitio único se selecciona de un catalizador de la fórmula:



50 en donde M es un metal del grupo 4;

PI es un ligando de fosfinimina;

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

55 Y es un ligando activable;

m es 1 o 2;

n es 0 o 1; y

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

60 12. El copolímero de etileno de la reivindicación 11, en donde el proceso continuo de polimerización en solución comprende

- un primer reactor de polimerización de tanque agitado que tiene una temperatura media de reactor de 100 °C a menos de 140 °C, y,
 un segundo reactor de tanque agitado que tiene una temperatura media de al menos 20 °C mayor que la temperatura media del reactor del primer reactor, opcionalmente, en donde el primer reactor de polimerización de tanque agitado tiene una temperatura media del reactor de 120 °C a menos de 138 °C; o en donde el primer reactor de polimerización de tanque agitado tiene una temperatura media del reactor de 130 °C a menos de 137 °C, opcionalmente, en donde el catalizador de sitio único está en el primer reactor.
- 5
13. Una composición de mezcla de polímeros que comprende el copolímero de etileno de la reivindicación 1, opcionalmente mezclado con uno o más de: LDPE, LLDPE, HDPE, VLDPE, o ULDPE.
- 10
14. Una película monocapa, o un artículo de envasado que comprende la composición de polímero de la reivindicación 13; o una película multicapa que contiene al menos una capa que comprende la composición de la reivindicación 13.

Figura 1

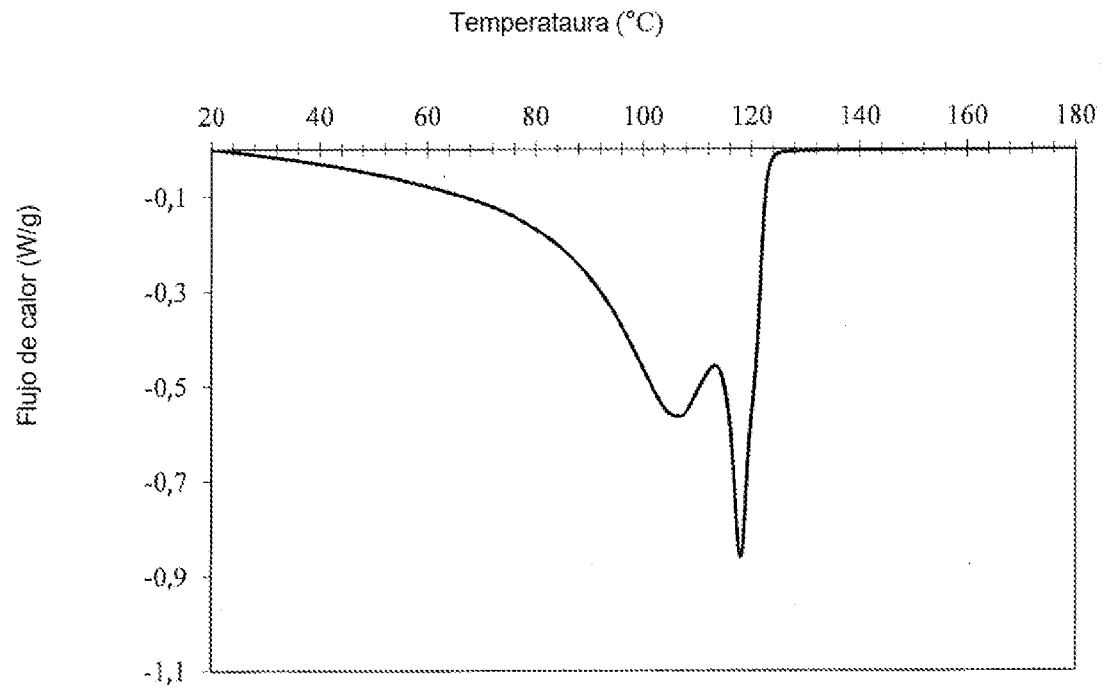


Figura 2

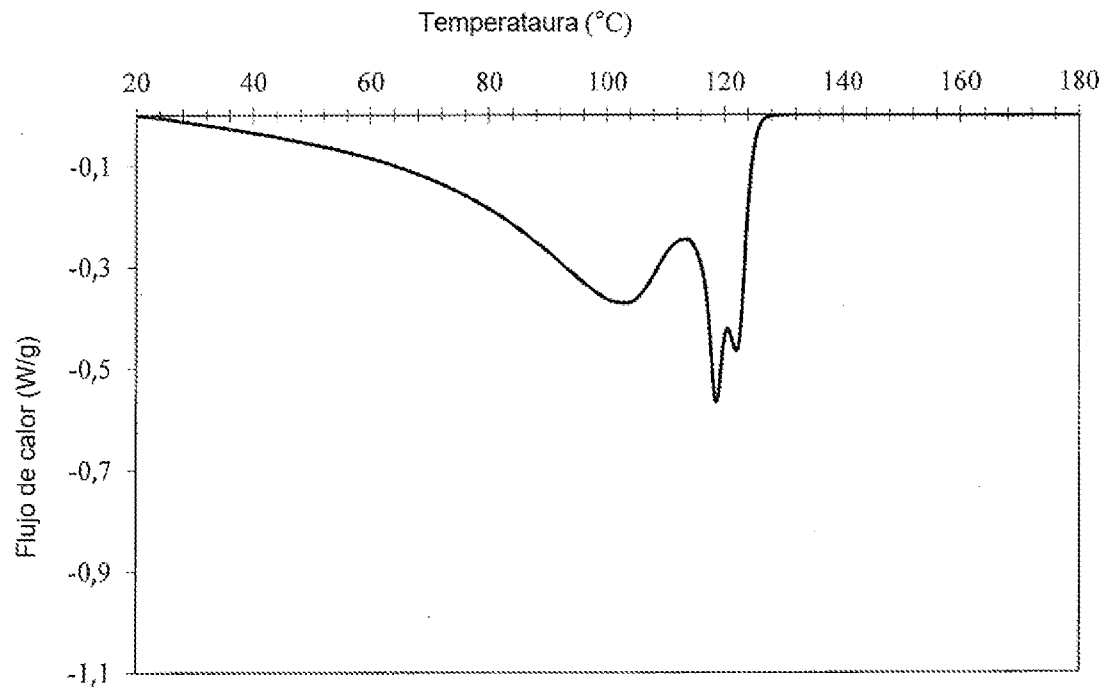


Figura 3

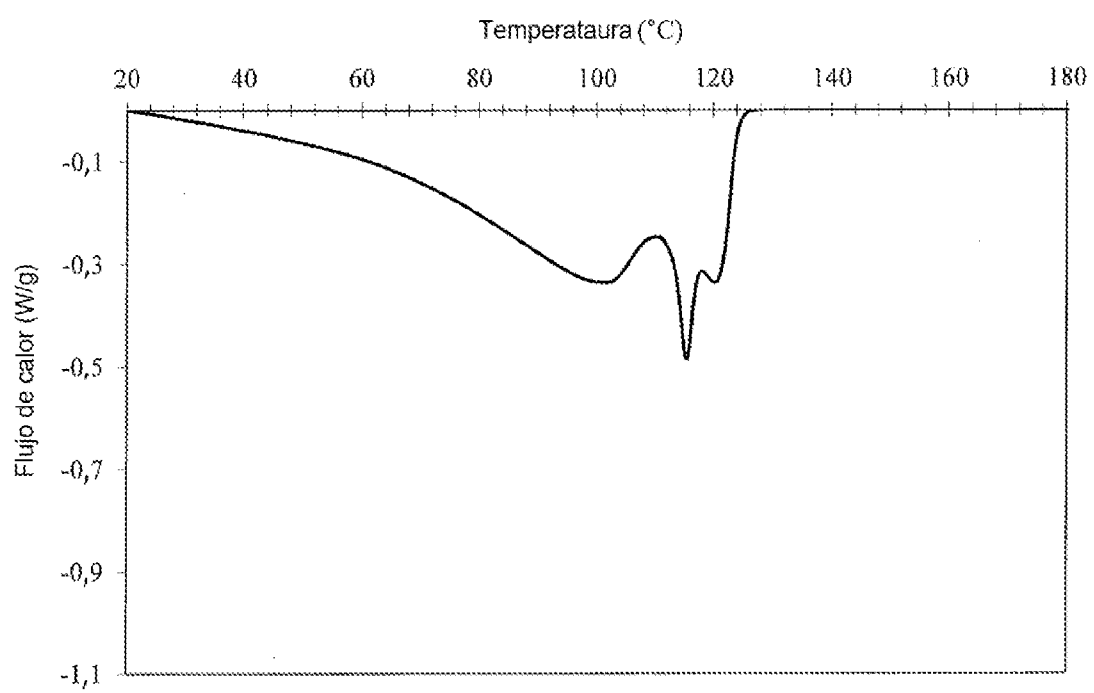


Figura 4

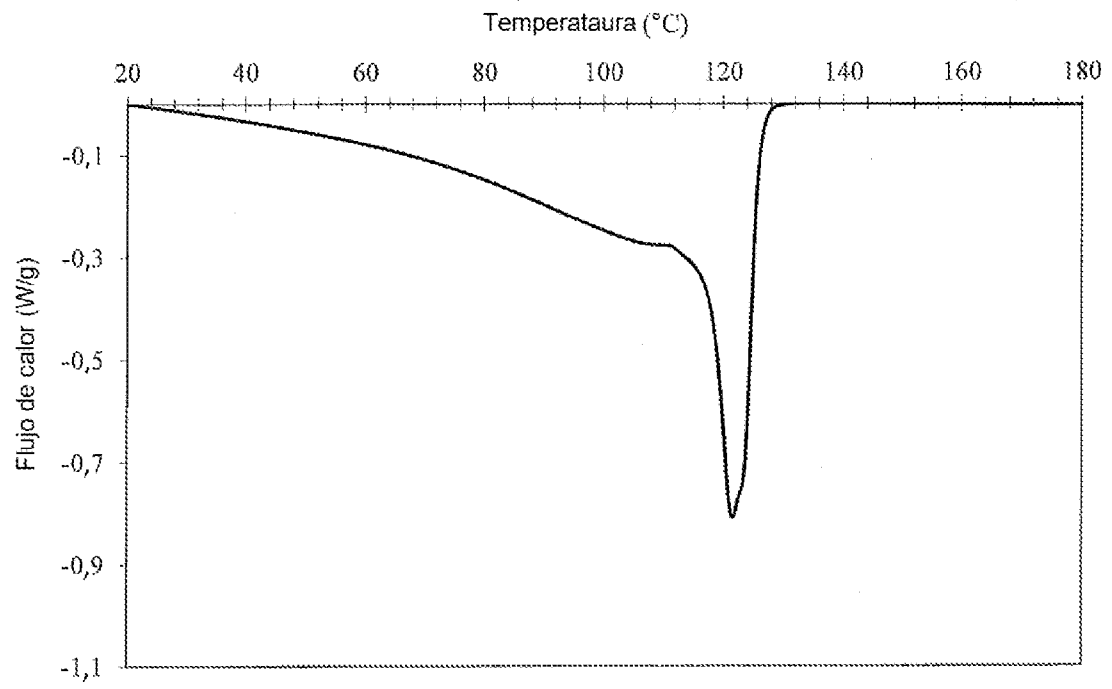


Figura 5

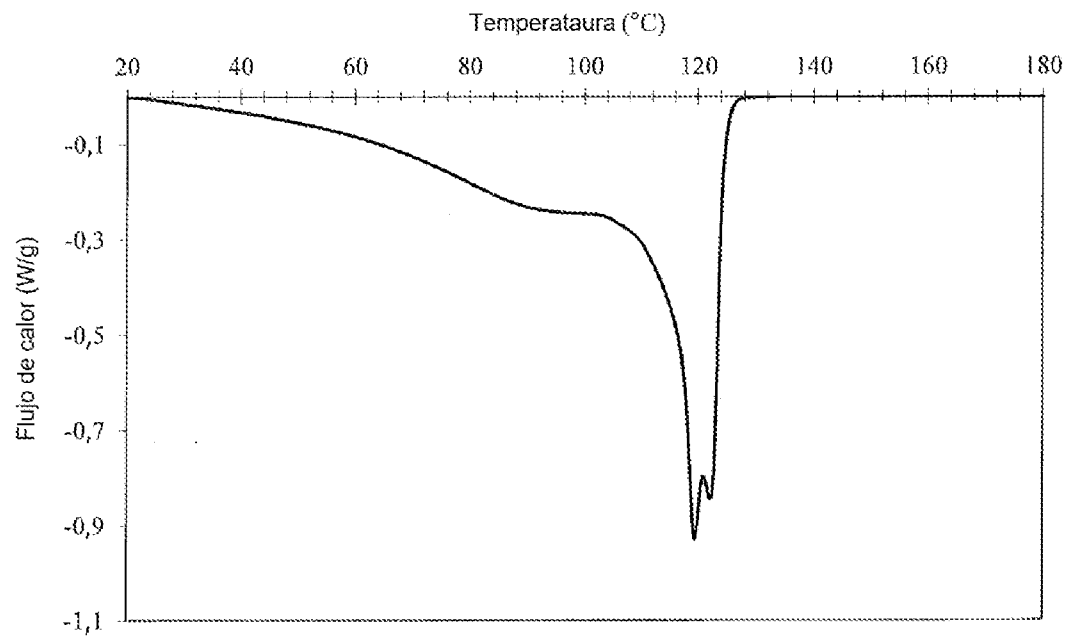


Figura 6

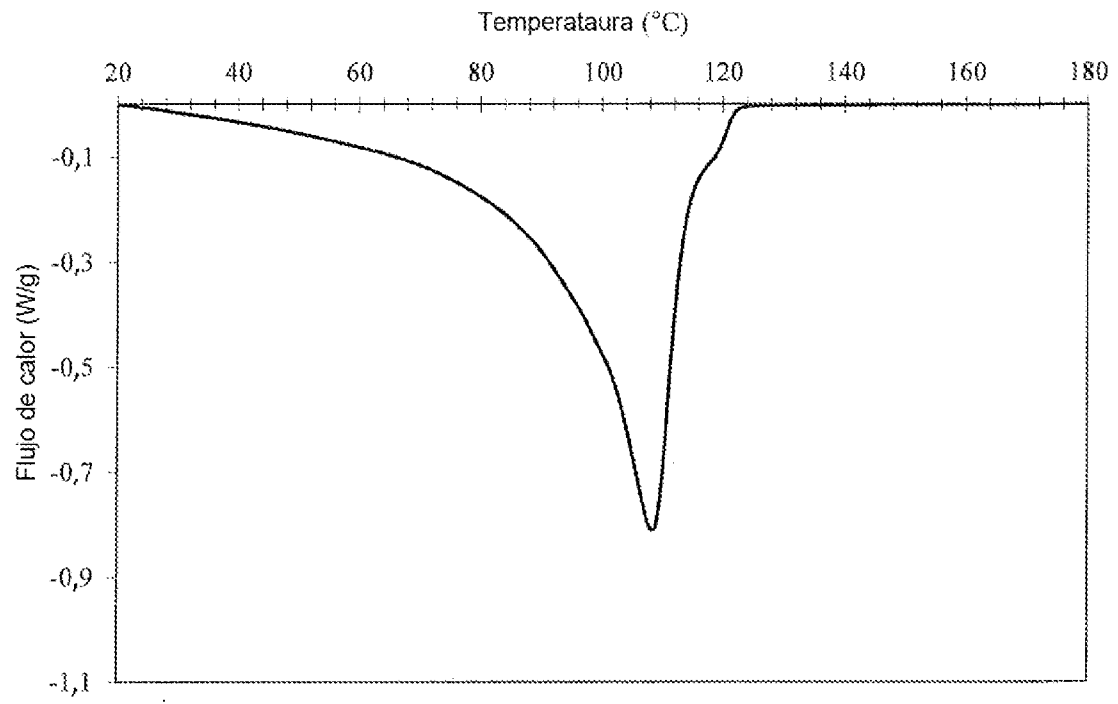


Figura 7

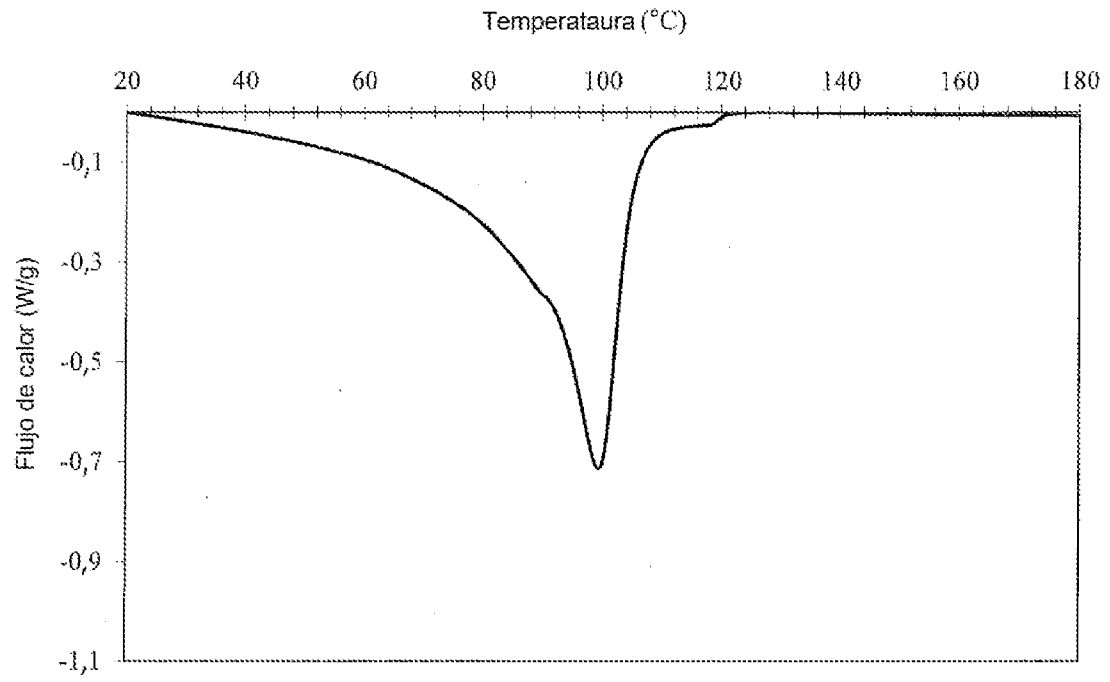


Figura 8

