

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 350**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2018** **PCT/US2018/066549**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2019** **WO19133394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2018** **E 18840121 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2023** **EP 3732217**

54 Título: **Composiciones que comprenden polímeros basados en etileno multimodales y polietileno de baja densidad (LDPE)**

30 Prioridad:

26.12.2017 US 201762610389 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2023

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

DEMIRORS, MEHMET;
LIN, YIJIAN;
ONER-DELIORMANLI, DIDEM;
LORENZO, ARNALDO T.;
GILLESPIE, DAVID T. y
IVERSON, CARL N.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 953 350 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 que comprenden polímeros basados en etileno multimodales y polietileno de baja densidad (LDPE)

5 Referencia cruzada

La presente solicitud reivindica la prioridad respecto de la solicitud provisional de patente con número de serie 62/610.389, presentada el 26 de diciembre de 2017.

10 Campo técnico

Las realizaciones de la presente descripción se refieren en general a polímeros basados en etileno multimodales, y más específicamente se refieren a polímeros basados en etileno multimodales mezclados con polietileno de baja densidad (LDPE).

15 Antecedentes

En películas monocapa y multicapa, que pueden incluir películas sopladas o moldeadas, es ventajoso que las películas tengan procesabilidad, rigidez y tenacidad. El LDPE a menudo se mezcla con polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) para mejorar la resistencia de la masa fundida, que como resultado mejora la procesabilidad. No obstante, la adición de LDPE también puede hacer que se deteriore la tenacidad y resistencia de la película.

El documento WO 2014/003926 A1 se refiere a una composición de combinación de polietileno adecuada para películas sopladas y películas fabricadas a partir de las mismas.

El documento WO 2015/154253 A1 se refiere a una primera película orientada que comprende una primera composición de polietileno.

El documento WO 2009/040139 A1 se refiere a una composición polimérica en forma de gránulos.

El documento US 2017/158789 A1 se refiere a resinas de polietileno de alta densidad que tienen resistencia al impacto a baja temperatura.

35 Breve descripción de los dibujos

La siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente descripción puede entenderse mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, donde la estructura similar se indica con números de referencia similares y en los que:

La Fig. 1 es una ilustración gráfica que representa el módulo secante al 1 % en la dirección de la máquina (MD) frente a la técnica de Dardos para diversos ejemplos de películas monocapa comparativas y de la invención.

La Fig. 2 es una ilustración gráfica que representa la fracción en peso de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) frente a la temperatura para el Polímero de la invención 1 y el Polímero comparativo 6.

La Fig. 3 son perfiles de elución de distribución de ramificación de cadena corta uno junto a otro (SCBD) y gráficos de distribución de peso molecular (MWD) del Polímero comparativo 7, que se usa para estimar los parámetros iniciales para el procedimiento de desconvolución numérico descrito a continuación.

La Fig. 4 muestra una iteración combinada de perfiles de elución de distribución de cadena corta (SCBD) y gráficos de distribución de peso molecular (MWD) con verificación mediante cromatógrafo GPC provisto de un detector de infrarrojos IR5 interno (GPC-IR) para el Polímero de la invención 5.

55 DESCRIPCIÓN DETALLADA**Definiciones**

El término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término “homopolímero”, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, así como “copolímero”, que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes. El término “interpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

Como se utiliza en la presente memoria, “multimodal” significa composiciones que pueden caracterizarse por tener al menos tres (3) subcomponentes poliméricos con densidades variables y pesos moleculares promedio en peso y, opcionalmente, también pueden tener diferentes valores de índice de fusión. En una realización, puede definirse multimodal por tener al menos tres picos distintos en un cromatograma de cromatografía de permeación en gel (GPC) que muestra la distribución de peso molecular. En otra realización, puede definirse multimodal por tener al menos tres picos distintos en un cromatograma de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) que muestra la distribución de ramificación de cadena corta. El término multimodal incluye resinas que tienen tres picos, así como las resinas que tienen más de tres picos.

El término “polímero trimodal” significa un polímero a base de etileno multimodal que tiene tres componentes principales: un primer componente polimérico a base de etileno, un segundo componente polimérico a base de etileno y un tercer componente polimérico a base de etileno.

Como se utiliza en la presente memoria, el “reactor de polimerización en disolución” es un recipiente, que realiza polimerización en disolución, en donde el monómero de etileno y al menos el comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} se copolimerizan después de disolverse en un disolvente no reactivo que contiene un catalizador. En el procedimiento de polimerización en disolución, puede utilizarse hidrógeno; sin embargo, no se requiere en todos los procedimientos de polimerización en disolución.

“Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades derivadas de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros a base de etileno (lo que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polímeros a base de etileno conocidas en la técnica incluyen, aunque no de forma limitativa, polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de sitio único, incluyendo resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE).

“Componente a base de etileno”, por ejemplo, el “primer componente a base de etileno”, el “segundo componente a base de etileno” o el “tercer componente a base de etileno” se refieren a subcomponentes del polímero multimodal o trimodal, en donde cada subcomponente es un interpolímero de etileno que comprende monómero de etileno y comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} .

El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno a alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en reactores de autoclave o tubulares a presiones superiores a 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente US-4.599.392). Las resinas de LDPE tienen de forma típica una densidad en el intervalo de 0,916 hasta 0,940 g/cc.

El término “LLDPE” incluye la resina elaborada usando sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta, así como la resina elaborada usando catalizadores de sitio único, que incluyen, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”), fosfinimina y catalizadores de geometría restringida, y resinas elaboradas usando catalizadores moleculares posteriores a metaloceno, incluyendo, aunque no de forma limitativa, catalizadores de bis(bifenilfenoxilo) (también denominados catalizadores polivalentes de ariloxiéter). LLDPE incluye copolímeros u homopolímeros a base de etileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente US-5.272.236, en la patente US-5.278.272, en la patente US-5.582.923 y en la patente US-5.773.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y mezclas de los mismos (tales como las descritas en la patente US-3.914.342 o en la patente US-5.854.045). Las resinas de LLDPE pueden elaborarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocido en la técnica.

“Estructura multicapa” significa cualquier estructura que tenga más de una capa. Por ejemplo, la estructura multicapa (por ejemplo, una película) puede tener dos, tres, cuatro, cinco o más capas. Puede describirse una estructura multicapa que tiene las capas designadas con letras. Por ejemplo, una estructura de tres capas que tiene una capa de núcleo B, y dos capas exteriores A y C puede designarse como A/B/C. Asimismo, una estructura que tiene dos capas de núcleo B y C y dos capas exteriores A y D se designaría A/B/C/D. En algunas realizaciones, una película multicapa de la presente descripción comprende hasta 11 capas.

A continuación se detallarán las realizaciones de composición del polímero de la presente descripción, donde las composiciones incluyen al menos un LDPE y al menos un polímero a base de etileno multimodal.

Como se ha mencionado anteriormente, el LDPE tiene una densidad de aproximadamente 0,916 hasta 0,940 g/cc. En realizaciones adicionales, el LDPE tiene un índice de fluencia (I_2) de aproximadamente 0,1 a 10 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D1238 a una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190 °C. En otra realización, el LDPE

puede tener una densidad de 0,916 hasta 0,935 g/cc, o de 0,916 hasta 0,925 g/cc. En otra realización más, el LDPE puede tener un índice de fluencia I_2 de aproximadamente 0,2 a 5 g/10 min, o de 0,5 a 2,0 g/10 min.

Además, el LDPE tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 3,5 a 10 en donde MWD se define como $M_w(GPC)/M_n(GPC)$, donde $M_w(GPC)$ es un peso molecular promedio en peso y $M_n(GPC)$ es un peso molecular promedio en número, ambos se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Además, el LDPE puede tener una MWD de 5 a 9.

El polímero a base de etileno multimodal puede tener una densidad de 0,900 hasta 0,940 g/cv medido según la norma ASTM D792. El polímero a base de etileno multimodal también puede tener un índice de fluencia (I_2) de 0,1 hasta 10 g/10 min. En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno multimodal puede tener una densidad de 0,910 hasta 0,940 g/cc³ o de 0,915 hasta 0,940 g/cc. Además, el polímero a base de etileno multimodal puede tener un I_2 de 0,1 hasta 5 g/10 min, o de 0,2 hasta 1 g/10 min o de 0,5 hasta 1 g/10 min. Además, el polímero a base de etileno multimodal tiene un valor de I_{10}/I_2 de 9 hasta 15, donde I_{10} se mide según la norma ASTM D1238 a una carga de 10 kg y una temperatura de 190 °C. En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno multimodal tiene un I_{10}/I_2 de 9 hasta 12, o de 9,2 hasta 12 o de 9,2 hasta 11.

El polímero a base de etileno multimodal comprende el producto de reacción polimerizado del monómero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} . En otra realización, el comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} puede comprender más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de α -olefina pueden seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, o en la alternativa, del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y adicionalmente 1-hexeno y 1-octeno.

Se contemplan diversos niveles de incorporación de monómero de etileno y comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} para el polímero a base de etileno multimodal. Por ejemplo, el polímero a base de etileno multimodal puede incluir al menos el 50 % en moles de monómero de etileno, o al menos el 60 % en moles de monómero de etileno, o al menos el 70 % en moles de monómero de etileno, o al menos el 80 % en moles de monómero de etileno, o al menos el 90 % en moles de monómero de etileno. Por el contrario, el polímero a base de etileno multimodal puede comprender menos del 50 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} . En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno multimodal puede comprender desde el 1 hasta 40 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} , o del 1 hasta 30 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} , o del 1 hasta 20 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} o desde el 1 hasta 10 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} .

En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno multimodal puede tener una MWD ($MWD=M_w(GPC)/M_n(GPC)$) de al menos 5, o al menos 6 o al menos 7. En realizaciones adicionales, la MWD es de 5 hasta 12, o de 6 hasta 10, o de 7 hasta 9.

Se contemplan diversas cantidades para el polímero a base de etileno multimodal y LDPE dentro de la composición o mezcla de polímeros. En algunas realizaciones, la composición polimérica comprende del 60 al 95 % en peso del polímero a base de etileno multimodal, o del 70 al 90 % en peso del polímero a base de etileno multimodal, o del 75 al 85 % en peso del polímero a base de etileno multimodal. Además, en otras realizaciones, la composición polimérica comprende del 5 al 40 % en peso del LDPE, o del 10 al 30 % en peso del LDPE, o del 15 al 25 % en peso del LDPE.

El polímero a base de etileno multimodal comprende al menos tres componentes a base de etileno, que son cada uno productos de reacción polimerizados de un monómero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} .

El primer componente a base de etileno tiene una densidad de aproximadamente 0,870 hasta 0,915 g/cc, y un índice de fluencia (I_2) de 0,01 hasta 0,5 g/10 min. Las densidades de los componentes basados en etileno (por ejemplo, primer, segundo y tercer componentes basados en etileno) se calculan a partir de las ecuaciones proporcionadas a continuación. En otra realización, el primer componente a base de etileno tiene una densidad de 0,880 hasta 0,910 g/cc o de 0,885 hasta 0,907 g/cc. Además, en algunas realizaciones, el índice de fluencia (I_2) del primer componente a base de etileno es de 0,02 hasta 0,2 g/10 min o de 0,03 hasta 0,15 g/10 min.

El primer componente a base de etileno tiene un peso molecular promedio en peso ($M_w(GPC)$) de 163.000 g/mol a 363.000 g/mol medido por cromatografía de permeación en gel (GPC). Además, en realizaciones adicionales, el primer componente a base de etileno puede tener una $M_w(GPC)$ de 175.000 a 290.000 g/mol, o de 180.000 a 275.000 g/mol, o de 190.000 a 260.000 g/mol. De forma adicional, el primer componente a base de etileno puede tener un M_n de 80.000 a 120.000 g/mol, o de 85.000 a 115.000 g/mol. En otras realizaciones, el primer componente a base de etileno puede tener una MWD ($=M_w(GPC)/M_n(GPC)$) de 1,5 hasta 3 o de 2,0 hasta 2,5.

Se contemplan diversas cantidades adicionales de incorporación de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} para el primer componente a base de etileno. Por ejemplo, el primer componente a base de etileno puede tener desde el 0,5 hasta 30 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} , o del 1 hasta 20 % en moles de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} ,

o del 1,5 hasta 15 % en moles de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} , o del 2 hasta 10 % en moles de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} .

El segundo componente a base de etileno tiene una densidad mayor que la densidad del primer componente a base de etileno y menos de 0,940 g/cc, y un índice de fluencia (I_2) de 0,01 a 2 g/10 min. En algunas realizaciones, la densidad del segundo componente a base de etileno es de 0,890 hasta 0,930 g/cc o de 0,905 hasta 0,927 g/cc. Además, en algunas realizaciones, el índice de fluencia (I_2) del segundo componente a base de etileno es de 0,02 hasta 1,5 g/10 min, o de 0,05 hasta 1,0 g/10 min o de 0,1 hasta 1,0 g/10 min o de 0,5 hasta 1,0 g/10 min.

El segundo componente a base de etileno puede tener un peso molecular promedio en peso ($M_{w(GPC)}$) de 88.500 g/mol a 363.000 g/mol medido según GPC. En una o más realizaciones, el segundo componente a base de etileno puede tener un $M_{w(GPC)}$ menor que el primer componente a base de etileno. Además, en realizaciones adicionales, el segundo componente a base de etileno puede tener un $M_{w(GPC)}$ de 100.000 a 140.000 g/mol y un M_n de 50.000 a 70.000 g/mol. En algunas realizaciones, el primer componente a base de etileno y el segundo componente a base de etileno tienen cada uno una distribución de peso molecular (MWD) inferior a 3. En realizaciones adicionales, el segundo componente a base de etileno puede tener una MWD ($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$) de 1,5 hasta 2,5, o de 1,8 hasta 2,2.

También se contempla que el segundo componente a base de etileno tenga diversos niveles de incorporación de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} . En una realización, el segundo componente a base de etileno puede tener una incorporación de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} menor que el primer componente a base de etileno. Por ejemplo, el segundo componente a base de etileno puede tener del 0,5 hasta 25 % en moles de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} , o del 0,5 hasta 20 % en moles de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} o del 1 hasta 10 % en moles de comonómero de α -olefina C_3-C_{12} .

El tercer componente a base de etileno tiene una densidad mayor que la densidad del segundo componente a base de etileno. En algunas realizaciones, la densidad del tercer componente a base de etileno es de 0,930 hasta 0,980 g/cc, o de 0,935 hasta 0,970 g/cc o de 0,940 hasta 0,970 g/cc. Además, en algunas realizaciones, el tercer componente a base de etileno tiene un índice de fluencia (I_2) superior a 5,0 g/10 min, o superior a 10 g/10 min, o superior a 50 g/10 min, o superior a 100 g/10 min.

Además, en realizaciones adicionales, el tercer componente a base de etileno puede tener un $M_{w(GPC)}$ de menos de 55.000 g/mol, o de menos de 40.000 g/mol. En realizaciones adicionales, el tercer componente a base de etileno puede tener un $M_{w(GPC)}$ de 10.000 hasta 40.000 g/mol, o de 15.000 hasta 30.000 g/mol o de 15.000 hasta 25.000 g/mol. De forma adicional, el tercer componente a base de etileno puede tener un $M_{w(GPC)}$ de menos de 15.000 g/mol o menos de 10.000 g/mol. En realizaciones adicionales, el tercer componente a base de etileno puede tener un M_n de 3.000 a 8.000 g/mol o de 5.000 a 7.500 g/mol. En otras realizaciones, el tercer componente a base de etileno puede tener una MWD ($=M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$) de 1,5 hasta 6, o de 2,0 hasta 5,0, o de 3,0 hasta 4,5.

La cantidad de cada componente en el polímero a base de etileno multimodal puede ajustarse basándose en la aplicación o el uso. Por ejemplo, un equilibrio diferente de propiedades puede ser deseable en aplicaciones de baja temperatura (por ejemplo, por debajo de 0 °C) frente a aplicaciones donde el polímero a base de etileno multimodal se somete a temperaturas más altas (por ejemplo, temperaturas superiores a 40 °C). En una realización, el polímero a base de etileno multimodal puede comprender al menos el 20 % en peso del primer componente a base de etileno. En otras realizaciones, el polímero a base de etileno multimodal comprende del 20 hasta 50 % en peso del primer componente a base de etileno, o del 25 hasta 45 % en peso del primer componente a base de etileno. De forma adicional, en algunas realizaciones, el polímero a base de etileno multimodal comprende del 10 hasta 30 % en peso del segundo componente a base de etileno, o del 15 hasta 30 % en peso del segundo componente a base de etileno. Además, en algunas realizaciones, el polímero a base de etileno multimodal comprende del 25 al 60 % en peso del tercer componente a base de etileno, o del 30 hasta 50 % en peso del tercer componente a base de etileno.

En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno multimodal tiene una fracción en peso de Fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) superior a 23 % en peso y un peso molecular promedio en peso ($M_{w(CEF)}$) superior a 130.000 g/mol a un intervalo de temperatura de 20 °C a $T_{critica}$ (T_c). Sin pretender imponer ninguna teoría, esta combinación de fracción de peso de CEF y $M_{w(CEF)}$ dentro de ese intervalo de temperatura puede indicar una mayor presencia del primer componente a base de etileno de menor densidad. En una realización adicional, el polímero a base de etileno multimodal puede tener una fracción en peso de CEF superior a 25 % en peso y un $M_{w(CEF)}$ superior a 135.000 g/mol a un intervalo de temperatura de 20 °C a $T_{critica}$ (T_c).

Diversas realizaciones del procedimiento de polimerización se consideran adecuadas para producir el polímero a base de etileno multimodal. En una o más realizaciones, el polímero a base de etileno multimodal se produce a través de un proceso de polimerización en disolución en un sistema de reactores dobles. Estos reactores de polimerización en disolución dobles pueden ser reactores convencionales, por ejemplo, reactores de tipo bucle, reactores isotérmicos, reactores adiabáticos y reactores continuos de tanque agitado en paralelo, en serie y cualquier combinación de los mismos. En una realización, el polímero a base de etileno multimodal puede producirse en dos reactores de bucle en configuración en serie, la primera temperatura del reactor de polimerización en disolución está en el intervalo de 115 a 200 °C, por ejemplo, de 135 a 165 °C; y la segunda temperatura del reactor de polimerización en disolución está en

el intervalo de 150 a 215 °C, por ejemplo, de 185 a 212 °C. En el procedimiento de polimerización en disolución, el monómero de etileno, uno o más comonómeros de α -olefina C_3 - C_{12} , un disolvente, uno o más sistemas de catalizadores y opcionalmente hidrógeno, pueden alimentarse continuamente a los reactores de polimerización en disolución dobles (es decir, el primer y el segundo reactor de polimerización en disolución).

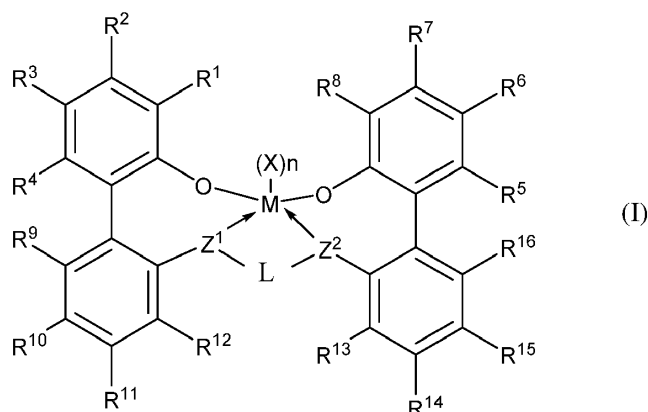
Se consideran adecuados diversos catalizadores. Estos pueden incluir, aunque no de forma limitativa, un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo, un catalizador de metalloceno, un catalizador de post-metalloceno, un catalizador de complejo de geometría restringida (CGC), un catalizador de fosfinimina o un catalizador bis(bifenilfenoxilo). Se proporcionan detalles y ejemplos de catalizadores de CGC en las patentes US-5.272.236; 5.278.272; 6.812.289; y la publicación WO 93/08221. Los detalles y ejemplos de catalizadores de bis(bifenilfenoxilo) se proporcionan en las patentes US-6.869.904; 7.030.256; 8.101.696; 8.058.373; 9.029.487. Los catalizadores utilizados en los reactores de polimerización en disolución pueden variar para conferir diferentes propiedades al primer componente a base de etileno, el segundo componente a base de etileno y el tercer componente a base de etileno. Por ejemplo, se contempla usar diferentes catalizadores en los reactores de polimerización en disolución para variar la densidad, índice de fusión, incorporación de comonómero, etc. del primer, segundo y tercer componentes a base de etileno. Sin estar limitado por la teoría, variar estos parámetros para el primer, segundo y tercer componentes a base de etileno puede permitir que el polímero a base de etileno multimodal tenga una combinación deseada de tenacidad y procesabilidad.

En una o más realizaciones, el primer reactor de polimerización en disolución, el segundo reactor de polimerización en disolución o ambos pueden incluir dos catalizadores. En una realización específica, el primer reactor de polimerización en disolución puede incluir dos catalizadores y el segundo reactor de polimerización en disolución, que está aguas abajo del primer reactor de polimerización en disolución, incluye un catalizador. Los dos catalizadores del primer reactor de polimerización en disolución son catalizadores homogéneos, mientras que el catalizador del segundo reactor de polimerización en disolución podría incluir un catalizador homogéneo, un catalizador heterogéneo o ambos. Los catalizadores homogéneos, a menudo denominados de sitio único, son compuestos organometálicos que tienen de forma típica una estructura molecular discreta, y se usan para generar polímeros, que tienen una distribución de peso molecular estrecha, así como una distribución de composición estrecha, en el caso en el que se elaboran interpolímeros. Los catalizadores homogéneos pueden disolverse en un procedimiento de disolución o soportarse para su uso en procedimientos de formación de partículas, tales como suspensión o fase gaseosa. Los catalizadores heterogéneos no son compuestos discretos, sino que resultan de una mezcla de reacción de compuestos metálicos con precursores para formar un complejo, que tiene múltiples sitios activos en alguna forma de una partícula. Los polímeros producidos a través de catalizadores heterogéneos demuestran de forma típica distribuciones de peso molecular más amplias y, en el caso de interpolímeros, distribuciones de composición más amplias que los catalizadores homogéneos. En realizaciones ilustrativas, los catalizadores en el primer reactor pueden ser catalizadores homogéneos diferentes que tienen diferentes razones de reactividad en el entorno del primer reactor.

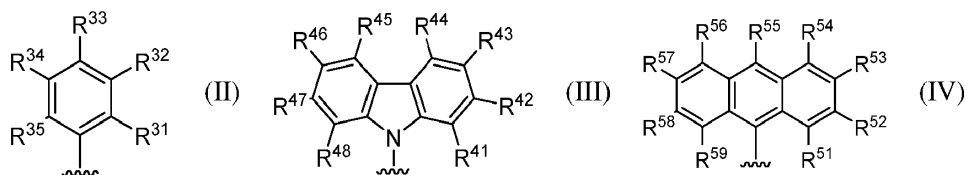
El catalizador de bis(bifenilfenoxilo) es un ejemplo de un catalizador homogéneo. Otros ejemplos de catalizadores homogéneos incluyen catalizadores de geometría restringida. Los ejemplos de catalizadores heterogéneos pueden incluir catalizadores de Ziegler-Natta heterogéneos, que son particularmente útiles a las altas temperaturas de polimerización del procedimiento en disolución. Ejemplos de tales catalizadores de Ziegler-Natta son aquellos derivados de compuestos de organomagnesio, haluros de alquilo o haluros de aluminio o cloruro de hidrógeno, y un compuesto de metal de transición. Ejemplos de tales catalizadores se describen en las patentes US-4.314.912 (Lowery, Jr. y col.), 4.547.475 (Glass y col.), y 4.612.300 (Coleman, III).

Los compuestos de organomagnesio particularmente adecuados incluyen, por ejemplo, dihidrocarbilmagnesio soluble en hidrocarburos, tal como dialquilos de magnesio y diarilos de magnesio. Los dialquilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen particularmente n-butil-secbutilmagnesio, diisopropilmagnesio, di-n-hexilmagnesio, isopropil-n-butilmagnesio, etil-n-hexilmagnesio, etil-n-butilmagnesio, di-n-octilmagnesio y otros en donde el alquilo tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Los diarilos de magnesio adecuados ilustrativos incluyen difenilmagnesio, dibencilmagnesio y ditolilmagnesio. Los compuestos de organomagnesio adecuados incluyen alcóxidos y arilóxidos de alquil y arilmagnesio y haluros de aril y alquilmagnesio, siendo más deseables los compuestos de organomagnesio libres de halógeno.

Los catalizadores de bis(bifenilfenoxilo) son sistemas de catalizadores de múltiples componentes que comprenden un procatalizador de bis(bifenilfenoxilo), un cocatalizador, así como componentes opcionales adicionales. El procatalizador de bis(bifenilfenoxilo) puede incluir un complejo de metal-ligando según la fórmula (I):



En la fórmula (I), M es un metal elegido de titanio, zirconio o hafnio, estando el metal en un estado de oxidación formal de +2, +3 o +4; n es 0, 1 o 2; cuando n es 1, x es un ligando monodentado o un ligando bidentado; cuando n es 2, cada X es un ligando monodentado y es igual o diferente; el complejo metal-ligando es de carga general neutra; O es O (un átomo de oxígeno); cada Z se elige independientemente de -O-, -S-, -N(R^N)- o -P(R^P)-; L es hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) o heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀), en donde el hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una estructura principal de ligador de 1 átomo de carbono a 10 átomos de carbono que une los dos grupos Z en la fórmula (I) (a la que L está unido) o el heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) tiene una porción que comprende una estructura principal de ligador de 1 átomo a 10 átomos que une los dos grupos Z en la fórmula (I), en donde cada uno de los 1 a 10 átomos de la estructura principal de ligador de 1 átomo a 10 átomos del heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) es independientemente un átomo de carbono o heteroátomo, en donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^C), o N(R^C), en donde independientemente cada R^C es hidrocarbilo (C₁-C₃₀) o heterohidrocarbilo (C₁-C₃₀); R¹ y R⁸ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)₂NC(O)-, halógeno y radicales que tienen la fórmula (II), fórmula (III) o fórmula (IV):



En las fórmulas (II), (III) y (IV), cada uno de R³¹⁻³⁵, R⁴¹⁻⁴⁸ o R⁵¹⁻⁵⁹ se elige independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)₂NC(O)-, halógeno o -H, siempre que al menos uno de R¹ o R⁸ sea un radical que tiene la fórmula (II), la fórmula (III) o la fórmula (IV).

En la fórmula (I), cada uno de R²⁻⁴, R⁵⁻⁷ y R⁹⁻¹⁶ se selecciona independientemente de hidrocarbilo (C₁-C₄₀), heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀), -Si(R^C)₃, -Ge(R^C)₃, -P(R^P)₂, -N(R^N)₂, -OR^C, -SR^C, -NO₂, -CN, -CF₃, R^CS(O)-, R^CS(O)₂-, (R^C)₂C=N-, R^CC(O)O-, R^COC(O)-, R^CC(O)N(R^N)-, (R^N)₂NC(O)-, halógeno y -H.

Ahora se describirán realizaciones específicas de sistemas de catalizadores. Debe entenderse que los sistemas de catalizadores de esta descripción pueden implementarse de formas diferentes y no debe interpretarse como limitados a las realizaciones expuestas en esta descripción. Más bien, las realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance del contenido a los expertos en la técnica.

La expresión “seleccionado independientemente” se utiliza en la presente memoria para indicar que los grupos R, tales como, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, pueden ser idénticos o diferentes (por ejemplo, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ pueden ser todos alquilos sustituidos o R y R pueden ser un alquilo sustituido y R³ puede ser un arilo, etc.). El uso del singular incluye el uso del plural y viceversa (por ejemplo, un disolvente de hexano, incluye hexanos). Un grupo llamado R tendrá generalmente la estructura reconocida en la técnica como correspondiente a grupos R que tienen ese nombre. Estas definiciones están destinadas a complementar e ilustrar, no excluir, las definiciones conocidas por los expertos en la técnica.

El término “procatalizador” se refiere a un compuesto que tiene actividad catalítica cuando se combina con un activador. El término “activador” se refiere a un compuesto que reacciona químicamente con un procatalizador de una manera que convierte el procatalizador en un catalizador catalíticamente activo. Como se utilizan en la presente memoria, los términos “cocatalizador” y “activador” son términos intercambiables.

Cuando se usa para describir determinados grupos químicos que contienen átomos de carbono, una expresión entre paréntesis que tiene la forma “(C_x-C_y)” significa que la forma no sustituida del grupo químico tiene desde x átomos de carbono hasta y átomos de carbono, incluyendo x e y. Por ejemplo, un alquilo (C₁-C₄₀) es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono en su forma no sustituida. En algunas realizaciones y estructuras generales, determinados grupos químicos pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes tales como R^S. Una versión sustituida R^S de un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis puede contener más de y átomos de carbono dependiendo de la identidad de cualquier grupo R^S. Por ejemplo, un “alquilo (C₁-C₄₀) sustituido con exactamente un grupo R^S, donde R^S es fenilo (-C₆H₅)” puede contener desde 7 hasta 46 átomos de carbono. Por tanto, en general cuando un grupo químico definido usando el “(C_x-C_y)” entre paréntesis está sustituido por uno o más sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S, el número total mínimo y máximo de átomos de carbono del grupo químico se determina añadiendo tanto x como y a la suma combinada del número de átomos de carbono de todos los sustituyentes que contienen átomos de carbono R^S.

En algunas realizaciones, cada uno de los grupos químicos (por ejemplo, X, R, etc.) del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede no estar sustituido no teniendo sustituyentes R^S. En otras realizaciones, al menos uno de los grupos químicos del complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede contener independientemente uno o más de un R^S. En algunas realizaciones, la suma total de R^S en los grupos químicos del complejo de metal-ligando de fórmula (I) no supera los 20. En otras realizaciones, la suma total de R^S en los grupos químicos no supera los 10. Por ejemplo, si cada R¹⁻⁵ se sustituyó por dos R^S, entonces X y Z no pueden sustituirse con un R^S. En otra realización, la suma total de R^S en los grupos químicos del complejo de metal-ligando de fórmula (I) no puede superar los 5 R^S. Cuando dos o más de dos R^S están unidos a un mismo grupo químico del complejo de metal-ligando de fórmula (I), cada R^S se une independientemente al mismo o diferente átomo de carbono o heteroátomo y puede incluir persustitución del grupo químico.

El término “sustitución” significa que al menos un átomo de hidrógeno (-H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “presustitución” significa que cada átomo de hidrógeno (H) unido a un átomo de carbono o heteroátomo de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplaza por un sustituyente (por ejemplo, R^S). El término “polisustitución” significa que al menos dos, pero menos de todos, los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono o heteroátomos de un compuesto o grupo funcional no sustituido correspondiente se reemplazan por un sustituyente.

El término “-H” significa un hidrógeno o radical hidrógeno que está unido covalentemente a otro átomo. “Hidrógeno” y “-H” son intercambiables, y a menos que se especifique claramente tienen significados idénticos.

El término “hidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y el término “hidrocarbilenio (C₁-C₄₀)” significa un dirradical hidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, en donde cada radical hidrocarbonado y cada dirradical hidrocarbonado es aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado, incluyendo bicíclico; 3 átomos de carbono o más) o acíclico y está no sustituido o sustituido por uno o más R^S.

En esta descripción, un hidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede ser un alquilo (C₁-C₄₀), cicloalquilo (C₃-C₄₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-alquilenio (C₁-C₂₀), arilo (C₆-C₄₀) o aril (C₆-C₂₀)-alquilenio (C₁-C₂₀) no sustituido o sustituido. En algunas realizaciones, cada uno de los grupos hidrocarbilo (C₁-C₄₀) mencionados anteriormente tienen un máximo de 20 átomos de carbono (es decir, hidrocarbilo (C₁-C₂₀) y otras realizaciones, un máximo de 12 átomos de carbono.

Los términos “alquilo (C₁-C₄₀)” y “alquilo (C₁-C₁₈)” significan un radical hidrocarbonado lineal o ramificado saturado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono o desde 1 hasta 18 átomos de carbono, respectivamente, que no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S. Los ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) no sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₁₀) no sustituido; alquilo (C₁-C₅) no sustituido; metilo; etilo; 1-propilo; 2-propilo; 1-butilo; 2-butilo; 2-metilpropilo; 1,1-dimetiletilo; 1-pentilo; 1-hexilo; 1-heptilo; 1-nonilo; y 1-decilo. Ejemplos de alquilo (C₁-C₄₀) sustituido son alquilo (C₁-C₂₀) sustituido, alquilo (C₁-C₁₀) sustituido, trifluorometilo y alquilo [C₄₅]. El término “alquilo [C₄₅]” (con corchetes) significa que hay un máximo de 45 átomos de carbono en el radical, incluyendo sustituyentes, y es, por ejemplo, un alquilo (C₂₇-C₄₀) sustituido con un R^S, que es un alquilo (C₁-C₅), respectivamente. Cada alquilo (C₁-C₅) puede ser metilo, trifluorometilo, etilo, 1-propilo, 1-metiletilo o 1,1-dimetiletilo.

El término “arilo (C₆-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado aromático no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), mono-, bi o tricíclico de desde 6 hasta 40 átomos de carbono, de los cuales al menos desde 6 hasta 14 de los átomos de carbono son átomos de carbono del anillo aromático, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende de 1, 2 o 3 anillos, respectivamente; en donde el anillo 1 es aromático y los 2 o 3 anillos están condensados o no independientemente, y al menos uno de los anillos 2 o 3 es aromático. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) no sustituido son arilo (C₆-C₂₀) no sustituido, arilo (C₆-C₁₈) no sustituido; 2-alquil (C₁-C₅)-fenilo; 2,4-bis-alquil (C₁-C₅)-fenilo; fenilo; fluorenilo; tetrahidrofluorenilo; indacenilo; hexahidroindacenilo; indenilo; dihidroindenilo; naftilo; tetrahidronaftilo; y fenantreno. Los ejemplos de arilo (C₆-C₄₀) sustituido son arilo (C₁-C₂₀) sustituido; arilo (C₆-C₁₈) sustituido; 2,4-bis(alquil [C₂₀])-fenilo; polifluorofenilo; pentafluorofenilo; y fluoren-9-ona-1-ilo.

- El término “cicloalquilo (C₃-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado cíclico saturado de desde 3 hasta 40 átomos de carbono que está sin sustituir o sustituido con uno o más R^S. Otros grupos cicloalquilo (por ejemplo, cicloalquilo (C_x-C_y)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más R^S. Ejemplos de cicloalquilo (C₃-C₄₀) no sustituido son cicloalquilo (C₃-C₂₀) no sustituido, cicloalquilo (C₃-C₁₀) no sustituido, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo y ciclodecilo. Ejemplos de alquilo (C₃-C₄₀) sustituido son alquilo (C₃-C₂₀) sustituido, alquilo (C₃-C₁₀) sustituido, ciclopentan-2-ilo y 1-fluorociclohexilo.
- Los ejemplos de hidrocarbilenos (C₁-C₄₀) incluyen arileno (C₆-C₄₀), cicloalquilenos (C₃-C₄₀) y alquilenos (C₁-C₄₀) (por ejemplo, alquilenos (C₁-C₂₀)) no sustituidos o sustituidos. En algunas realizaciones, los dirradicales están en el mismo átomo de carbono (por ejemplo, -CH₂-) o en átomos de carbono adyacentes (es decir, 1,2-dirradicales), o están separados por uno, dos o más de dos átomos de carbono intermedios (por ejemplo, 1,3-dirradicales, 1,4-dirradicales, respectivos etc.). Algunos dirradicales incluyen α,ω-dirradical. El α,ω-dirradical es un dirradical que tiene una separación máxima de la estructura principal de carbonos entre los carbonos radicales. Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de alquilenos (C₂-C₂₀) incluyen etan-1,2-diilo (es decir, -CH₂CH₂-), propan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH₂CH₂-), 2-metilpropan-1,3-diilo (es decir, -CH₂CH(CH₃)CH₂-). Algunos ejemplos de α,ω-dirradicales de arileno (C₆-C₄₀) incluyen fenil-1,4-diilo, naftalen-2,6-diilo o naftalen-3,7-diilo.
- El término “alquilenos (C₁-C₄₀)” significa un dirradical de cadena lineal o ramificada saturado (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 1 hasta 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₄₀) no sustituidos son alquilenos (C₁-C₂₀) no sustituidos, incluyendo -CH₂CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -CH₂C*HCH₃, y -(CH₂)₄C*(H)(CH₃) no sustituidos, en los que “C*” indica un átomo de carbono del cual se elimina un átomo de hidrógeno para formar un radical alquilo secundario o terciario. Ejemplos de alquilenos (C₁-C₄₀) sustituidos son alquilenos (C₁-C₂₀) sustituidos, -CF₂-, -C(O)- y -(CH₂)₁₄C(CH₃)₂(CH₂)₅- (es decir, un 1-20-eicosileno normal sustituido con 6,6-dimetilo). Puesto que, como se ha mencionado anteriormente, dos R^S pueden tomarse juntos para formar un alquilenos (C₁-C₁₈), los ejemplos de alquilenos (C₁-C₄₀) sustituidos también incluyen 1,2-bis(metilen)ciclopentano, 1,2-bis(metilen)ciclohexano, 2,3-bis(metilen)-7,7-dimetil-biciclo[2.2.1]heptano y 2,3-bis(metilen)biciclo[2.2.2]octano.
- El término “cicloalquilenos (C₃-C₄₀)” significa un dirradical cíclico (es decir, los radicales no están en átomos de anillo) de desde 3 hasta 40 átomos de carbono que está no sustituido o sustituido con uno o más R^S.
- El término “heteroátomo” se refiere a un átomo distinto de hidrógeno o carbono. Los ejemplos de grupos que contienen uno o más de un heteroátomo incluyen O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, P(R^P), N(R^N), -N=C(R^C)₂-, -Ge(R^C)₂-, o -Si(R^C)-, donde cada R^C y cada R^P es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido o -H, y donde cada R^N es hidrocarbilo (C₁-C₁₈) no sustituido. El término “heterohidrocarburo” se refiere a una molécula o entramado molecular en donde uno o más átomos de carbono de un hidrocarburo se reemplazan con un heteroátomo. El término “heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀)” significa un radical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono, y el término “heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀)” significa un dirradical heterohidrocarbonado de desde 1 hasta 40 átomos de carbono y cada heterohidrocarbilo tiene uno o más heteroátomos. El radical del heterohidrocarbilo está en un átomo de carbono o un heteroátomo, y los dirradicales del heterohidrocarbilo pueden estar en: (1) uno o dos átomos de carbono, (2) uno o dos heteroátomos, o (3) un átomo de carbono y un heteroátomo. Cada heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) y heterohidrocarbilenos (C₁-C₄₀) puede estar no sustituido o sustituido (con uno o más R^S), ser aromático o no aromático, saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada, cíclico (incluyendo mono- y policíclico, policíclico condensado y no condensado) o acíclico.
- El heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) puede estar no sustituido o sustituido. Los ejemplos no limitativos de heterohidrocarbilo (C₁-C₄₀) incluyen heteroalquilo (C₁-C₄₀), hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-O-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-S(O)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-Si(R^C)₂-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-N(R^N)-, hidrocarbilo (C₁-C₄₀)-P(R^P)-, heterocicloalquilo (C₂-C₄₀), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), cicloalquil (C₃-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉), heterocicloalquil (C₂-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀), heteroarilo (C₁-C₅₀), heteroaril (C₁-C₁₉)-alquilenos (C₁-C₂₀), aril (C₆-C₂₀)-heteroalquilenos (C₁-C₁₉) o heteroaril (C₁-C₁₉)-heteroalquilenos (C₁-C₂₀).
- El término “heteroarilo (C₁-C₄₀)” significa un radical hidrocarbonado heteroaromático mono-, bi- o tricíclico no sustituido o sustituido (por uno o más R^S) de desde 1 hasta 40 átomos de carbono totales y desde 1 hasta 10 heteroátomos, y el radical mono-, bi- o tricíclico comprende 1, 2 ó 3 anillos, respectivamente, en donde los anillos 2 ó 3 están condensados o no están condensados independientemente y al menos uno de los anillos 2 ó 3 es heteroaromático. Otros grupos heteroarilo (por ejemplo, heteroarilo (C_x-C_y)) generalmente, tal como heteroarilo (C₁-C₁₂)) se definen de manera análoga como que tienen desde x hasta y átomos de carbono (tal como de 1 a 12 átomos de carbono) y que están no sustituidos o sustituidos con uno o más de un R^S. El radical hidrocarbonado heteroaromático monocíclico es un anillo de 5 miembros o un anillo de 6 miembros. El anillo de 5 miembros tiene 5 menos h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1, 2 o 3; y cada heteroátomo puede ser O, S, N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 5 miembros son pirrol-1-ilo; pirrol-2-ilo; furan-3-ilo; tiofen-2-ilo; pirazol-1-ilo; isoxazol-2-ilo; isotiazol-5-ilo; imidazol-2-ilo; oxazol-4-ilo; tiazol-2-ilo; 1,2,4-triazol-1-ilo; 1,3,4-oxadiazol-2-ilo; 1,3,4-tiadiazol-2-ilo; tetrazol-1-ilo; tetrazol-2-ilo; y tetrazol-5-ilo. El anillo de 6 miembros tiene 6 menos

h de átomos de carbono, en donde h es el número de heteroátomos y puede ser 1 o 2 y los heteroátomos pueden ser N o P. Los ejemplos de radical hidrocarbonado heteroaromático de anillos de 6 miembros son piridin-2-ilo; pirimidin-2-ilo; y pirazin-2-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico puede ser un sistema de anillos de 5,6- o 6,6-condensados. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos condensados 5,6 son indol-1-ilo; y bencimidazol-1-ilo. Los ejemplos del radical hidrocarbonado heteroaromático bicíclico de sistema de anillos 6,6 condensado son quinolin-2-ilo; e isoquinolin-1-ilo. El radical hidrocarbonado heteroaromático tricíclico puede ser un sistema de anillos 5,6,5-; 5,6,6-; 6,5,6; o 6,6,6- condensados. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,5 condensado es 1,7-dihidropirrol [3,2-f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 5,6,6 condensado es 1H-benzo[f]indol-1-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,5,6 condensado es 9H-carbazol-9-ilo. Un ejemplo del sistema de anillos 6,6,6 condensado es acridin-9-ilo.

El heteroalquilo mencionado anteriormente puede ser radicales de cadena lineal o ramificada saturados que contienen (C_1-C_{40}) átomos de carbono, o menos átomos de carbono y uno o más de los heteroátomos. De la misma manera, el heteroalquileo puede ser dirradicales de cadena lineal o ramificada saturados que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono y uno o más de un heteroátomo. Los heteroátomos, como se definen anteriormente, pueden incluir $Si(R^C)_3$, $Ge(R^C)_3$, $Si(R^C)_2$, $Ge(R^C)_2$, $P(R^P)_2$, $P(R^P)$, $N(R^N)_2$, $N(R^N)$, N, O, OR^C , S, SR^C , $S(O)$ y $S(O)_2$, en donde cada uno de los grupos heteroalquilo y heteroalquileo no está sustituido o está sustituido con uno o más R^S .

Los ejemplos de heterocicloalquilo (C_2-C_{40}) no sustituido son heterocicloalquilo (C_2-C_{20}) no sustituido, heterocicloalquilo (C_2-C_{10}) no sustituido, aziridin-1-ilo, oxetan-2-ilo, tetrahidrofuran-3-ilo, pirrolidin-1-ilo, tetrahidrotiofen-S,S-dióxido-2-ilo, morfolin-4-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, hexahidroazepin-4-ilo, 3-oxa-ciclooctilo, 5-tio-ciclononilo y 2-aza-ciclododecilo.

La expresión “átomo de halógeno” o el término “halógeno” significa el radical de un átomo de flúor (F), átomo de cloro (Cl), átomo de bromo (Br) o átomo de yodo (I). El término “haluro” significa forma aniónica del átomo de halógeno; fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), o yoduro (I^-).

El término “saturado” significa que carece de dobles enlaces carbono-carbono, triples enlaces carbono-carbono y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio. Cuando un grupo químico saturado está sustituido con uno o más sustituyentes R^S , uno o más enlaces dobles y/o triples pueden estar o no presentes opcionalmente en los sustituyentes R^S . El término “insaturado” significa que contiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono o triples enlaces carbono-carbono, y (en grupos que contienen heteroátomos) dobles enlaces carbono-nitrógeno, carbono-fósforo y carbono-silicio, que no incluyen cualquiera de tales dobles enlaces que pueden estar presentes en los sustituyentes R^S , si es que los hay, o en anillos (hetero) aromáticos, si es que los hay.

En algunas realizaciones, los sistemas de catalizadores que comprenden un complejo de metal-ligando de fórmula (I) pueden volverse catalíticamente activos mediante cualquier técnica conocida en la técnica para activar catalizadores a base de metales de reacciones de polimerización de olefinas. Por ejemplo, comprendiendo un complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede volverse catalíticamente activo poniendo en contacto el complejo o combinando el complejo con un cocatalizador de activación. Los cocatalizadores de activación adecuados para su uso en la presente memoria incluyen alquilaluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos no poliméricos, no coordinantes, formadores de iones (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones oxidantes). Una técnica de activación adecuada es la electrólisis a granel. También se contemplan combinaciones de uno o más de los cocatalizadores de activación y técnicas anteriores. El término “alquilaluminio” significa un dihidruro de monoalquilaluminio o dihaluro de monoalquilaluminio, un hidruro de dialquilaluminio o haluro de dialquilaluminio o un trialquilaluminio. Ejemplos de alumoxanos poliméricos u oligoméricos incluyen metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio e isobutilalumoxano.

Los activadores de ácido de Lewis (cocatalizadores) incluyen compuestos metálicos del grupo 13 que contienen desde 1 hasta 3 sustituyentes hidrocarbilo (C_1-C_{20}) tal como se describe en la presente memoria. En una realización, los compuestos metálicos del grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20})) o tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))-boro. En otras realizaciones, los compuestos metálicos del grupo 13 son compuestos de aluminio sustituido con tri(hidrocarbilo), tri(hidrocarbilo)-boro, compuestos de tri(alquilo (C_1-C_{10}))-aluminio, tri(arilo (C_6-C_{18}))-boro, y derivados halogenados (incluyendo perhalogenados) de los mismos. En realizaciones adicionales, los compuestos metálicos del grupo 13 son tris(fenilo sustituido con fluoro)boranos, tris(pentafluorofenil)borano. En algunas realizaciones, el cocatalizador de activación es un borato de tetrakis(hidrocarbilo (C_1-C_{20})) (por ejemplo, tetrafluoroborato de tritilo) o un tri(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))amoniotetra(hidrocarbilo (C_1-C_{20}))borano (por ejemplo, bis(octadecil)metilamoniotetrakis(pentafluorofenil)borano). Como se utiliza en la presente memoria, el término “amonio” significa un catión de nitrógeno que es un (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_4N^+$, un (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_3N(H)^+$, un (hidrocarbilo (C_1-C_{20})) $_2N(H)_2^+$, hidrocarbilo(C_1-C_{20}) $N(H)_3^+$, o $N(H)_4^+$, en donde cada hidrocarbilo (C_1-C_{20}), cuando dos o más están presentes, pueden ser iguales o diferentes.

Las combinaciones de activadores de ácido de Lewis neutros (cocatalizadores) incluyen mezclas que comprenden una combinación de un compuesto de tri(alquilo (C_1-C_4))aluminio y un compuesto de tri(arilo (C_6-C_{18}))boro halogenado, especialmente un tris(pentafluorofenil)borano. Otras realizaciones son combinaciones de tales mezclas neutras de ácido de Lewis con un aluminoxano polimérico u oligomérico, y combinaciones de un único ácido de Lewis neutro,

especialmente tris(pentafluorofenil)borano con un aluminoxano polimérico u oligomérico. Razones de números de moles de (complejo de metal-ligando): (tris(pentafluoro-fenilborano): (alumoxano) [por ejemplo, (complejo de metal del grupo 4-ligando):(tris(pentafluoro-fenilborano):(alumoxano))] son desde 1:1:1 hasta 1:10:30, en otras realizaciones, desde 1:1:1,5 hasta 1:5:10.

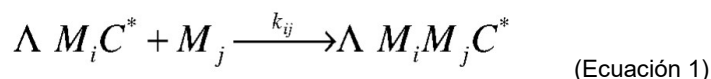
El sistema de catalizadores que comprende el complejo de metal-ligando de fórmula (I) puede activarse para formar una composición de catalizadores activa mediante combinación con uno o más cocatalizadores, por ejemplo, un cocatalizador formador de cationes, un ácido de Lewis fuerte, o combinaciones de los mismos. Los cocatalizadores de activación adecuados incluyen aluminoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente aluminoxano de metilo, así como compuestos formadores de iones inertes, compatibles, no coordinantes. Los cocatalizadores adecuados ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa: aluminoxano de metilo modificado (MMAO), amina de tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-) de bis(alquil de sebo hidrogenado)metilo, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, uno o más de los cocatalizadores de activación anteriores se usan en combinación entre sí. Una combinación especialmente preferida es una mezcla de un tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))aluminio, tri(hidrocarbilo (C₁-C₄))borano, o un borato de amonio con un compuesto de alumoxano oligomérico o polimérico. La razón del número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) con respecto al número total de moles del uno o más de los cocatalizadores de activación es de desde 1:10.000 hasta 100:1. En algunas realizaciones, la razón es de al menos 1:5000, en algunas otras realizaciones, al menos 1:1000; y 10:1 o menos, y en algunas otras realizaciones, 1:1 o menos. Cuando se usa un alumoxano solo como cocatalizador de activación, preferiblemente el número de moles del alumoxano que se emplean es al menos 100 veces el número de moles del complejo de metal-ligando de fórmula (I). Cuando se usa tris(pentafluorofenil)borano solo como cocatalizador de activación, en algunas otras realizaciones, el número de moles del tris(pentafluorofenil)borano que se emplean con respecto al número total de moles de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I) de 0,5: 1 a 10:1, de 1:1 a 6:1, o de 1:1 a 5:1. Los cocatalizadores de activación restantes se emplean generalmente en cantidades molares aproximadamente iguales a las cantidades molares totales de uno o más complejos de metal-ligando de fórmula (I).

Se contemplan diversos disolventes, por ejemplo, disolventes aromáticos y de parafina. Los disolventes ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes de isoparafina están disponibles comercialmente con el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical.

Las razones de reactividad se determinan mediante la diferencia resultante en las velocidades de polimerización (es decir, selectividad) entre etileno y el comonómero de α -olefina C₃-C₁₂ con el catalizador de polimerización en el procedimiento de polimerización. Se cree que las interacciones estéricas para los catalizadores de polimerización dan como resultado la polimerización de etileno de manera más selectiva que la α -olefinas tales como las α -olefinas C₃-C₁₂ (es decir, el catalizador polimeriza preferentemente etileno en presencia de la α -olefina). De nuevo sin limitarse a la teoría, se cree que tales interacciones estéricas hacen que el catalizador, por ejemplo, el catalizador homogéneo preparado con o a partir del complejo de metal-ligando de fórmula (I) adopte una conformación que permita que el etileno acceda al M sustancialmente más fácilmente, o adopte una conformación reactiva más fácilmente, o tanto que el catalizador permita que la α -olefina lo haga.

Para copolímeros al azar en los que la identidad del último monómero insertado dicta la velocidad a la que se insertan los monómeros posteriores, se emplea el modelo de copolimerización terminal. En este modelo, las reacciones de inserción del tipo



donde C* representa el catalizador, M_i representa el monómero i, y k_{ij} es la constante de velocidad que tiene la ecuación de velocidad como sigue.

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\Lambda M_i C^*] [M_j] \quad (\text{Ecuación 2})$$

La fracción molar de comonómero (i=2) en el medio de reacción se define por la ecuación:

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Se puede obtener una ecuación simplificada para la composición de comonomero como se describe en George Odian, Principles of Polymerization, segunda edición, John Wiley and Sons, 1970, de la siguiente manera:

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (\text{Ecuación 4})$$

A partir de esta ecuación, la fracción molar del comonomero en el polímero depende únicamente de la fracción molar del comonomero en los medios de reacción y dos razones de reactividad dependientes de la temperatura definidas en términos de las constantes de velocidad de inserción como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Para este modelo, también la composición del polímero es una función sólo de las razones de reactividad dependientes de la temperatura y la fracción molar de comonomero en el reactor. Lo mismo también es cierto cuando puede producirse la inserción de comonomero o monómero inverso o en el caso de la interpolimerización de más de dos monómeros.

Las razones de reactividad para su uso en los modelos anteriores pueden predecirse usando técnicas teóricas bien conocidas o empíricamente derivadas de datos de polimerización reales. Se describen técnicas teóricas adecuadas, por ejemplo, en B. G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, Tercer Suplemento, Prentice-Hall, 1999 y en Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, págs. 1197-1203. Pueden usarse programas de software disponibles comercialmente para ayudar a derivar las razones de reactividad a partir de los datos obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de tal software es *Aspen Plus* de Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141-2201, EE. UU.

Tal como se indicó anteriormente, las presentes realizaciones de composición que comprenden LDPE y los polímeros a base de etileno multimodales pueden incorporarse en películas. Las películas pueden ser películas monocapa o multicapa producidas mediante procedimientos de película soplada o película colada. Las películas pueden incorporarse en una variedad de artículos que incluyen, por ejemplo, envases de alimentos, materiales de envasado industriales y de consumo, películas de construcción, películas espumadas y otros.

Opcionalmente, las películas pueden comprender además uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, aunque no de forma limitativa, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas (por ejemplo, TiO_2 o CaCO_3), opacificantes, nucleadores, adyuvantes de procesamiento, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, estabilizadores frente a UV, antibloqueantes, agentes deslizantes, agentes adherentes, retardantes de llama, agentes antimicrobianos, agentes reductores de olores, agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, la película es una película monocapa soplada que tiene una tenacidad mejorada, por ejemplo, tal como se demuestra por la mejora de la resistencia al impacto por dardo y el módulo secante.

Métodos de prueba

Los métodos de prueba incluyen lo siguiente:

Índice de fusión (I_2) e (I_{10})

Valores de índice de fusión (I_2) para los polímeros a base de etileno multimodales medidos según la norma ASTM D1238 a 190 °C a 2,16 kg. De manera similar, los valores de índice de fusión (I_{10}) para los polímeros a base de etileno multimodales se midieron según la norma ASTM D1238 a 190 °C a 10 kg. Los valores se notifican en g/10 min, que corresponden a gramos eluidos por 10 minutos. Los valores de índice de fusión (I_2) para el primer componente a base de etileno, el segundo componente a base de etileno y el tercer componente a base de etileno se calcularon según la ecuación 30 y la metodología descrita a continuación.

Densidad

Las mediciones de densidad para los polímeros a base de etileno multimodales se realizaron según la norma ASTM D792, método B. Para el primer y segundo componentes a base de etileno, los valores de densidad se obtuvieron usando la ecuación 28 y la metodología descrita a continuación. Para el tercer componente a base de etileno, el valor de densidad se calculó usando la ecuación 29.

Cromatografía de permeación en gel convencional (GPC convencional)

El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo GPC de alta temperatura PolymerChar GPC-IR (Valencia, España) equipado con un detector de infrarrojos IR5 interno (IR5). El compartimento de horno de inyector automático se ajustó a 160 °C y el compartimento de columna se ajustó a 150 °C. Las columnas usadas fueron 4 columnas de lecho mixto lineales de 20 micrómetros y 30 cm “Mixed A” de Agilent. El disolvente cromatográfico usado fue 1,2,4 triclorobenceno y contenía 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). La fuente de disolvente se roció con nitrógeno. El volumen de inyección usado fue 200 microlitros y el caudal fue 1,0 mililitros/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de GPC se realizó con 20 patrones de poliestireno de distribución del peso molecular estrecha con pesos moleculares que oscilan entre 580 y 8.400.000 g/mol y estaban dispuestos en 6 mezclas de tipo “cóctel” con al menos una decena de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquirieron de la empresa Agilent Technologies. Los patrones de poliestireno se prepararon a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 g/mol y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol. Los patrones de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Los pesos moleculares de picos de patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polímero a base de etileno usando la ecuación 6 (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)).:

$$M_{\text{poliestireno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Se usó un polinomio de quinto orden para ajustar los respectivos puntos de calibración equivalentes de polímero a base de etileno. Se hizo un pequeño ajuste a A (desde aproximadamente 0,39 hasta 0,44) para corregir los efectos de resolución de la columna y ensanchamiento de banda, de modo que el NIST según la norma NBS 1475 se obtiene a un peso molecular de 52.000 g/mol.

Se realizó el recuento total de placas del conjunto de columnas de GPC con eicosano (preparado a 0,04 g en 50 mililitros de TCB y disuelto durante 20 minutos con agitación suave). El recuento de placas (ecuación 7) y simetría (ecuación 8) se midieron en una inyección de 200 microlitros según las siguientes ecuaciones:

$$\text{Recuento de placas} = 5,54 \times \left(\frac{RV_{\text{Pico máx.}}}{\text{Anchura de pico a media altura}} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros, la anchura de pico está en mililitros, el pico máx. es la altura máxima del pico, y la media altura es la mitad de la altura del pico máximo.

$$\text{Simetría} = \frac{(RV_{\text{a una décima parte de la altura de pico posterior}} - RV_{\text{pico máx.}})}{(RV_{\text{pico máx.}} - RV_{\text{a una décima parte de la altura de pico delantero}})} \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde RV es el volumen de retención en mililitros y la anchura de pico está en mililitros, el pico máx. es la posición máxima del pico, una décima altura es una décima parte de la altura del pico máximo, y donde el pico trasero se refiere a la cola de pico en volúmenes de retención posteriores al pico máx., y donde el pico frontal se refiere al frente de pico en volúmenes de retención anteriores al pico máx. El recuento de placas para el sistema cromatográfico debería ser mayor de 22.000 y la simetría debería estar entre 0,98 y 1,22.

Las muestras se prepararon de manera semiautomática con el *software* PolymerChar “Instrument Control”, en donde las muestras se seleccionaron en peso a 2 mg/ml, y se añadió el disolvente (contenía 200 ppm de BHT) a un vial con tapa de septa rociada con nitrógeno previamente, a través del muestreador automático de alta temperatura PolymerChar. Las muestras se disolvieron durante 3 horas a 160 °C bajo agitación de “baja velocidad”.

Los cálculos de $M_n(\text{GPC})$, $M_w(\text{GPC})$, y $M_z(\text{GPC})$ se basaron en los resultados de GPC utilizando el detector IR5 interno (canal de medición) del cromatógrafo de GPC-IR de PolymerChar según las ecuaciones 9-12, usando el *software* PolymerChar GPCOne™, el cromatograma de IR restado de la línea base en cada punto *i* de recolección de datos igualmente separado (IR_i), y el peso molecular equivalente de polímero a base de etileno obtenido de la curva de calibración convencional estrecha para el punto *i* ($M_{\text{polietileno},i}$ en g/mol) a partir de la ecuación 6. Posteriormente, puede obtenerse un gráfico de distribución de peso molecular por GPC (GPC-MWD) ($wt_{\text{GPC}}(\text{lgMW})$) frente a un gráfico de lgMW, donde $wt_{\text{GPC}}(\text{lgMW})$ es la fracción en peso de moléculas de polímero a base de etileno con un peso molecular

de lgMW) para la muestra de polímero a base de etileno. El peso molecular está en g/mol y el $w_{GPC}(lgMW)$ sigue la ecuación 9.

$$\int w_{GPC}(lg MW) d lg MW = 1,00 \quad (\text{Ecuación 9})$$

El peso molecular promedio en número $M_{n(GPC)}$, el peso molecular promedio en peso $M_{w(GPC)}$ y el peso molecular promedio $M_{z(GPC)}$ pueden calcularse como las siguientes ecuaciones.

$$M_{n(GPC)} = \frac{\sum_i IR_i}{\sum_i \left(\frac{IR_i}{M_{polietileno i}} \right)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$M_{w(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno i})}{\sum_i IR_i} \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$M_{z(GPC)} = \frac{\sum_i (IR_i * M_{polietileno i}^2)}{\sum_i (IR_i * M_{polietileno i})} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Para monitorizar las desviaciones a lo largo del tiempo, se introdujo un marcador de velocidad de flujo (decano) en cada muestra a través de una microbomba controlada con el sistema PolymerChar GPC-IR. Este marcador de velocidad de flujo (FM) se usó para corregir linealmente la velocidad de flujo de bombeo (velocidad de flujo (nominal)) para cada muestra mediante la alineación RV del respectivo pico de decano dentro de la muestra (RV(FM de la muestra)) a la del pico de decano dentro de la calibración de patrones estrecha (RV(FM calibrado)). Se supone entonces que cualquier cambio en el momento del pico del marcador de decano está relacionado con un desplazamiento lineal en la velocidad de flujo (velocidad de flujo (efectiva)) para toda la prueba. Para facilitar la mayor precisión de una medición de RV del pico del marcador de flujo, se usa una rutina de ajuste de mínimos cuadrados para ajustar el pico del cromatograma de concentración de marcador de flujo a una ecuación cuadrática. La primera derivada de la ecuación cuadrática se usa entonces para resolver la posición pico real. Después de calibrar el sistema basándose en un pico de marcador de flujo, la velocidad de flujo efectiva (con respecto a la calibración de patrones estrecha) se calcula como la ecuación 13. El procesamiento del pico del marcador de flujo se realizó mediante el *software* PolymerChar GPCOne™. La corrección de velocidad de flujo aceptable es tal que la velocidad de flujo efectiva debería estar dentro del 0,5 % de la velocidad de flujo nominal.

$$\text{Caudal}_{\text{eficaz}} = \text{Caudal}_{\text{nominal}} \times (\text{RV}(\text{FM}_{\text{calibrado}}) / \text{RV}(\text{FM}_{\text{Muestra}})) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Gráfico de contenido de comonomero mediante GPC con IR5 (GPC-CC)

Se realizó una calibración para la relación del detector IR5 usando al menos diez patrones de polímeros a base de etileno (homopolímero de polímero a base de etileno y copolímeros de etileno/octeno) de frecuencia de ramificación de cadena corta (SCB) conocida (el contenido de comonomero de los materiales de referencia se determina usando el análisis de ^{13}C RMN según las técnicas descritas, por ejemplo, en la patente US-5.292.845 (Kawasaki, y col.) y J. C. Randall en Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317), que varía desde homopolímero (0 SCB/1000 C totales) hasta aproximadamente 50 SCB/1000 C totales, donde el C total es igual a los carbonos en la estructura principal más los carbonos en ramificaciones. Cada patrón tenía un peso molecular promedio en peso de desde 36.000 g/mol hasta 126.000 g/mol y tenía una distribución de peso molecular de desde 2,0 hasta 2,5, tal como se determina mediante GPC. Las propiedades y mediciones de los patrones de copolímero típicos se muestran en la tabla A.

Tabla A: Patrones de “copolímero”

% en peso de comonomero	Razón de área de IR5	SCB/1000 C totales	M _w (GPC) g/mol	M _w (GPC)/M _n (GPC)
0,0	0,1809	0,0	38.400	2,20
1,1	0,1810	1,4	107.000	2,09
5,4	0,1959	6,8	37.400	2,16
8,6	0,2043	10,8	36.800	2,20
9,4	0,2031	11,8	103.200	2,26
14,0	0,2152	17,5	36.000	2,19
14,3	0,2161	17,9	103.600	2,20
23,1	0,2411	28,9	37.300	2,22
35,9	0,2708	44,9	42.200	2,18
39,2	0,2770	49,0	125.600	2,22

La “razón de área de IR5 (o” IR5_{área de canal de metilo} / IR5_{área de canal de medición}”) de “la respuesta de área restada de la línea base del sensor de canal de metilo de IR5” con respecto a “la respuesta de área restada de la línea base del sensor de canal de medición de IR5” (filtros convencionales y rueda de filtros tal como se suministra por PolymerChar: número de pieza IR5_FWM01 incluido como parte del instrumento de GPC-IR) se calculó para cada uno de los patrones de “copolímero”. Un ajuste lineal del % en peso de comonomero frente a la “razón de área de IR5” se construyó en forma de la siguiente ecuación 14:

$$\text{Comonomero en \% en peso} = A_0 + [A_1(\text{IR5}_{\text{área de canal de metilo}} / \text{IR5}_{\text{área de canal de medición}})] \quad (\text{Ecuación 14})$$

Por lo tanto, puede obtenerse un gráfico de GPC-CC (contenido de comonomero por GPC) (% en peso de comonomero frente a IgMW). La corrección de grupos finales de los datos de comonomero en % en peso puede realizarse mediante el conocimiento del mecanismo de terminación si hay una superposición espectral significativa con la terminación de comonomero (metilos) a través del peso molecular determinado en cada corte cromatográfico.

Método de fraccionamiento por elución de cristalización (CEF)

El análisis de distribución de comonomeros, también denominado comúnmente distribución de ramificación de cadena corta (SCBD), se mide con fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) (PolymerChar, España) (Monrabal y col., Macromol. Symp. 257, 71-79 (2007)) provisto de un detector de IR (IR-4 o IR-5) (PolymerChar, España) y un detector de dispersión de luz de 2 ángulos, modelo 2040 (Precision Detectors, actualmente Agilent Technologies). Como disolvente se usa orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT). Para el inyector automático con la capacidad de purga de N₂, no se añadió BHT. Se instala una precolumna de GPC (20 micrómetros, o 10 micrómetros, 50 x 7,5 mm) (Agilent Technologies) justo antes del detector de IR en el horno detector. La preparación de muestras se realiza con un inyector automático a 160 °C durante 2 horas con agitación a 4 mg/ml (salvo que se especifique lo contrario). El volumen de inyección es de 300 µl. El perfil de temperatura de CEF es: cristalización a 3 °C/min desde 110 °C hasta 30 °C, equilibrio térmico a 30 °C durante 5 minutos, elución a 3 °C/min desde 30 °C hasta 140 °C. La velocidad de flujo durante la cristalización es a 0,052 ml/min. El caudal durante la elución es a 0,50 ml/min. Los datos se recopilaron en un punto de datos/segundo.

La columna de CEF está empaquetada por The Dow Chemical Company con perlas de vidrio a 125 µm ± 6 % (MO-SCI Specialty Products) con tubos de acero inoxidable de 1/8 pulgadas. Las perlas de vidrio se lavan con ácido por MO-SCI Specialty a pedido de The Dow Chemical Company. El volumen de columna es de 2,06 ml. La calibración de la temperatura de columna se realiza mediante el uso de una mezcla de polímero a base de etileno lineal 1475a de material de referencia convencional del NIST (1,0 mg/ml) y eicosano (2 mg/ml) en ODCB. La temperatura se calibró mediante el ajuste de la velocidad de calentamiento de elución, de modo que el polímero a base de etileno lineal 1475a del NIST tenga una temperatura máxima de 101,0 °C y el eicosano tenga una temperatura máxima de 30,0 °C. La resolución de la columna de CEF se calculó con una mezcla de polímero a base de etileno lineal 1475a del NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (Fluka, de pureza >97,0 %, 1 mg/ml). Se logra una separación de línea base de hexacontano y polímero a base de etileno 1475a del NIST. El área de hexacontano (desde 35,0 hasta 67,0 °C) respecto al área de 1475a del NIST desde 67,0 hasta 110,0 °C es de 50 a 50 y la cantidad de fracción soluble por debajo de 35,0 °C es menos del 1,8 % en peso. La resolución de la columna de CEF se define en la ecuación 15:

$$\text{Resolución} = \frac{\text{Temperatura máxima}_{\text{NIST 1475A}} - \text{Temperatura máxima}_{\text{hexacontano}}}{\text{Anchura a media altura}_{\text{NIST 1475A}} + \text{Anchura a media altura}_{\text{hexacontano}}} \geq 6,0$$

(Ecuación 15)

donde la anchura a media altura se mide en la temperatura y la resolución es de al menos 6,0.

El instrumento de CEF estaba equipado con un detector de dispersión de luz de 2 ángulos, modelo 2040 de Agilent (Santa Clara, CA) y la dispersión de luz se calibró usando el canal de señal de 90 grados con un patrón de polímero a base de etileno de homopolímero conocido de peso molecular conocido (aproximadamente 120.000 g/mol). El detector de IR (infrarrojo) también se calibró para la respuesta en masa. El peso molecular ($M_{w(\text{CEF})}$) en cada punto de elución se calculó en función de la temperatura de elución en regiones de señal/ruido adecuadas. Se usaron cálculos de área (que representan el área total de la señal de dispersión de luz de 90 grados dividido entre el área de IR y el factor de IR respectivos entre las constantes de detector respectivas) para evaluar el peso molecular promedio en peso en las regiones de la temperatura de elución y para obtener un gráfico de CEF-MW ($M_{w(\text{CEF})}$) frente a la curva de temperatura). Los cálculos del área tienen una ventaja inherente de señal/ruido sobre los cálculos continuos. Tanto las señales de IR como de LS (dispersión de luz) se restaron de sus niveles de señal de línea base según las técnicas normales de integración cromatográfica.

Un cálculo de la “temperatura crítica ($T_{\text{crítica}}$),” la fracción en peso del polímero y el peso molecular promedio en peso en el intervalo de temperatura de hasta e incluyendo la temperatura crítica ($M_{w(\text{CEF})}$) de la fracción de CEF entre 20 °C y $T_{\text{crítica}}$ se obtuvieron de la siguiente manera:

Obtener un gráfico de CEF-SCBD (CEF-distribución de ramificación de cadena corta) usando la fracción en peso ($wt_{\text{CEF}}(T)$) a cada temperatura (T) desde 20,0 °C hasta 119,9 °C con un aumento de escalón de temperatura de 0,2 °C, donde

$$\int_{20,0}^{119,9} wt_{\text{CEF}}(T) dT = 1,00$$

(Ecuación 16)

La temperatura crítica se define por la densidad de la resina (en g/cm³) según

$$T_{\text{crítica}}(\text{°C}) = 1108,1 (\text{°C} \cdot \text{cc/g}) \times \text{densidad}(\text{g/cc}) - 952,1 (\text{°C}) \quad (\text{Ecuación 17})$$

La fracción en peso de CEF entre 20 °C y la $T_{\text{crítica}}$ se calcula a partir de CEF-SCBD como

$$\int_{20,0}^{T_{\text{crítica}}} wt_{\text{CEF}}(T) dT$$

(Ecuación 18)

Similarmente, el peso molecular promedio en peso de la fracción desde 20 °C hasta e incluyendo la temperatura crítica ($M_{w(\text{CEF})}$) de la fracción de CEF entre 20 °C y la $T_{\text{crítica}}$ se calculó como la razón de área de la suma de las respuestas de dispersión de luz de 90 grados divididas entre la suma de las respuestas del detector de IR entre 20 °C y la $T_{\text{crítica}}$ y factorizadas para las constantes de detector calibradas. Los cálculos y calibraciones de peso molecular se realizaron en el software GPCOne®.

Desconvolución numérica de datos bivariantes

La desconvolución numérica de datos bivariantes se usa para obtener la densidad, el peso molecular y el índice de fusión (I_2) del primer componente a base de etileno, el segundo componente a base de etileno y el tercer componente a base de etileno. Se realizó la desconvolución numérica de los datos de CEF-SCBD combinados (gráfico de $wt_{\text{CEF}}(T)$ frente a temperatura (T) del CEF y gráfico de GPC-MWD ($wt_{\text{GPC}}(\lg MW)$) frente a $\lg MW$ a partir de GPC convencional) utilizando Microsoft Excel® Solver (2013). Para CEF-SCBD, los datos calculados de fracción en peso ($wt_{\text{suma, CEF}}(T)$) frente a la temperatura (T) obtenidos usando el método descrito en la sección CEF (en el intervalo de aproximadamente 23 a 120 °C) se contuvieron a aproximadamente 200 puntos de datos separados por igual con el fin de un equilibrio de la velocidad iterativa y la resolución de temperatura apropiadas. Se sumaron una sola o una serie (hasta 3 picos para cada componente) de distribuciones gaussianas modificadas exponencialmente (ecuación 19) para representar cada componente ($wt_{\text{C, CEF}}(T)$), y se sumaron los componentes para producir el peso total ($wt_{\text{suma, CEF}}(T)$) a cualquier temperatura (T) tal como se muestra en las ecuaciones 20A-D.

$$y_{T,C,P} = \frac{a_{0,C,P}}{2a_{3,C,P}} e^{\left(\frac{a_{2,C,P}^2}{2a_{3,C,P}^2} + \frac{a_{1,C,P} - T}{a_{3,C,P}}\right)} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{T - a_{1,C,P}}{\sqrt{2}a_{2,C,P}} - \frac{a_{2,C,P}}{\sqrt{2}a_{3,C,P}} \right) \right]$$

(Ecuación 19)

donde C significa componente (C=1, 2 o 3), P significa pico (P=1, 2 o 3), $a_{0,C,P}$ es el área cromatográfica en °C para el pico P-ésimo del componente C-ésimo, $a_{1,C,P}$ es el centro del pico en °C para el pico P-ésimo del componente C-ésimo, $a_{2,C,P}$ es la anchura de pico en °C para el pico P-ésimo del componente C-ésimo, $a_{3,C,P}$ es la asimetría de pico en °C para el pico P-ésimo del componente C-ésimo, y T es la temperatura de elución en °C. En el caso de usarse una única distribución gaussiana modificada exponencialmente para representar el CEF-SCBD de un componente, $y_{T,C,2}=y_{T,C,3} = 0$. En el caso de usarse dos distribuciones gaussianas modificadas exponencialmente para representar el CEF-SCBD de un componente, sólo $y_{T,C,3} = 0$.

$$wt_{C1,CEF}(T) = \sum_{p=1}^3 y_{T,1,P} \quad (\text{Ecuación 20A})$$

$$wt_{C2,CEF}(T) = \sum_{p=1}^3 y_{T,2,P} \quad (\text{Ecuación 20B})$$

$$wt_{C3,CEF}(T) = \sum_{p=1}^3 y_{T,3,P} \quad (\text{Ecuación 20C})$$

$$wt_{\text{suma},CEF}(T) = wt_{C1,CEF}(T) + wt_{C2,CEF}(T) + wt_{C3,CEF}(T) \quad (\text{Ecuación 20D})$$

La fracción en peso de cada componente ($wf_{C, CEF}$) a partir de la desconvolución de CEF-SCBD puede expresarse mediante

$$wf_{C1,CEF} = \int wt_{C1}(T) dT \quad (\text{Ecuación 21A})$$

$$wf_{C2,CEF} = \int wt_{C2}(T) dT \quad (\text{Ecuación 21B})$$

$$wf_{C3,CEF} = \int wt_{C3}(T) dT \quad (\text{Ecuación 21C})$$

$$\int wt_{\text{suma},CEF}(T) dT = 1,00 \quad (\text{Ecuación 21D})$$

donde $wf_{C1,CEF}$ es la fracción en peso del primer componente a base de etileno obtenido a partir de la desconvolución de CEF-SCBD, $wf_{C2,CEF}$ es la fracción en peso del segundo componente a base de etileno obtenido a partir de la desconvolución de CEF-SCBD, $wf_{C3,CEF}$ es la fracción en peso del tercer componente a base de etileno obtenido de la desconvolución de CEF-SCBD, y la suma de las fracciones se normaliza a 1,00.

Para GPC-MWD, la MWD obtenida por la sección de descripción de GPC convencional se importó en la misma hoja de cálculo en incrementos de 0,01 lg (MW/(g/mol)) entre 2,00 y 7,00 (501 puntos de datos totales). Una distribución de Flory-Schulz con un peso molecular promedio en peso de $M_{w, objetivo}$ y una polidispersidad (M_p/M_n) de 2,0 se muestra en las siguientes ecuaciones.

$$wt_{F-S,i} = \left(\frac{3,03485 \times M_i}{M_{w, objetivo}} \right)^2 \times e^{\left(\frac{-2M_i}{M_{w, objetivo}} \right)} \quad (\text{Ecuación 22})$$

$$\sum_{i=0}^{499} wt_{F-S,i} \times (\lg(M_{i+1} / (g / mol)) - \lg(M_i / (g / mol))) = 1,00 \quad (\text{Ecuación 23})$$

$$\lg(M_{i+1} / (g / mol)) - \lg(M_i / (g / mol)) = 0,01 \quad (\text{Ecuación 24})$$

5 donde $wt_{F-S,i}$ es la fracción en peso de las moléculas en $\lg(M_i / (g / mol))$ (M_i en g/mol), i son números enteros que oscilan entre 0 y 500 para representar cada punto de datos en el gráfico de GPC-MWD y correspondientes $\lg(M_i / (g / mol))$ es de $2+0,01 \times i$.

10 La distribución de Flory-Schulz se ensancha posteriormente utilizando una suma de una distribución normal en serie en cada $\lg(M_i / (g / mol))$. La fracción en peso de la distribución normal con su valor máximo en $\lg(M_i / (g / mol))$ se mantiene igual que la distribución original de Flory-Schulz. La curva de distribución de Flory-Schulz ensanchada puede describirse como la siguiente ecuación.

$$wt_{GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) = \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\lg(M_i / (g / mol)) - (2+0,01 \times j))^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{Ecuación 25})$$

15 donde $wt_{GPC}(\lg(M_i / (g / mol)))$ es la fracción en peso de las moléculas en $\lg(M_i / (g / mol))$, j son números enteros que oscilan entre 0 y 500, σ es la desviación estándar de la distribución normal. Por tanto, las curvas de distribución de peso molecular para los tres componentes pueden expresarse como las siguientes ecuaciones. El peso molecular promedio en número ($M_n(GPC)$), el peso molecular promedio en peso ($M_w(GPC)$) y la MWD ($M_w(GPC)/M_n(GPC)$) pueden calcularse a partir de la distribución de Flory-Schulz ensanchada.

$$wt_{C1,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) = wf_{C1,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C1,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C1}} e^{-\frac{(\lg(M_i / (g / mol)) - (2+0,01 \times j))^2}{2\sigma_{C1}^2}} \quad (\text{Ecuación 26A})$$

$$wt_{C2,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) = wf_{C2,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C2,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C2}} e^{-\frac{(\lg(M_i / (g / mol)) - (2+0,01 \times j))^2}{2\sigma_{C2}^2}} \quad (\text{Ecuación 26B})$$

$$wt_{C3,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) = wf_{C3,GPC} \times \sum_{j=0}^{500} \frac{wt_{F-S,C3,j}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{C3}} e^{-\frac{(\lg(M_i / (g / mol)) - (2+0,01 \times j))^2}{2\sigma_{C3}^2}} \quad (\text{Ecuación 26C})$$

$$wt_{suma,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) = wt_{C1,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) + wt_{C2,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) + wt_{C3,GPC}(\lg(M_i / (g / mol))) \quad (\text{Ecuación 26D})$$

30 donde σ es el parámetro de anchura de distribución normal, los subíndices C1, C2 y C3 representan el primero, el segundo y el tercer componente a base de etileno, respectivamente. $wf_{C1,GPC}$, $wf_{C2,GPC}$ y $wf_{C3,GPC}$ son las fracciones en peso del primer, el segundo y el tercer componentes a base de etileno a partir de GPC-MWD, respectivamente.

35 Cada uno de los componentes emparejados (el primer componente a base de etileno (C1), el segundo componente a base de etileno (C2) y el tercer componente a base de etileno (C3)) de CEF-SCBD y GPC-MWD se consideran masas equivalentes para sus respectivas técnicas tal como se muestra en las ecuaciones 27A-E.

$$wf_{C1,CEF} + wf_{C2,CEF} + wf_{C3,CEF} = 1,00 \quad (\text{Ecuación 27A})$$

$$wf_{C1,GPC} + wf_{C2,GPC} + wf_{C3,GPC} = 1,00 \quad (\text{Ecuación 27B})$$

$$wf_{C1,CEF} = wf_{C1,GPC} \quad (\text{Ecuación 27C})$$

$$wf_{C2,CEF} = wf_{C2,GPC} \quad (\text{Ecuación 27D})$$

$$wf_{C2,CEF} = wf_{C2,GPC} \quad (\text{Ecuación 27E})$$

5 Los datos del procedimiento y el catalizador, incluyendo la eficiencia de los catalizadores y el balance de masas del reactor, pueden aprovecharse para estimaciones iniciales de la producción en peso relativa de cada componente. Alternativamente, las estimaciones iniciales de la fracción en peso para cada componente pueden compararse integrando áreas parciales del gráfico de CEF-SCBD o GPC-MWD del polímero a base de etileno multimodal, teniendo en cuenta especialmente áreas visibles con picos definidos o puntos de inflexión máximos. Por ejemplo, el área de
10 pico para cada componente en la curva de CEF-SCBD (Polímero comparativo 7), si está bien separada puede estimarse dejando caer líneas verticales entre picos tal como se muestra en la Fig. 3. La asociación del orden de peso molecular y la estimación inicial del peso molecular pueden obtenerse a partir de las posiciones de los picos de las áreas de componentes asociadas en los gráficos de CEF-SCBD y CEF-MW y debería esperarse una coincidencia con las mediciones de GPC-CC tal como se muestra en la Fig. 3. En algunos casos, la asignación inicial de áreas de pico
15 y composición puede obtenerse a partir de una GPC-MWD multimodal como punto de partida y validarse bajo los gráficos de CEF-SCBD y CEF-MW.

Las estimaciones iniciales de la anchura de pico y la asimetría en CEF-SCBD para cada componente pueden obtenerse a partir de una calibración de anchura de pico frente a la temperatura usando una serie de muestras convencionales de sitio único, tales como las presentadas previamente en la tabla A.

Microsoft Excel® Solver está programado para minimizar la suma combinada de cuadrados de residuos entre el $w_{\text{suma, GPC}}(\lg M_i)$ y la GPC-MWD medida, y la suma de cuadrados de residuos entre el $w_{\text{suma, CEF}}(T)$ y el CEF-SCBD medido (en donde la anchura de muestreo y las áreas de las dos distribuciones observadas se normalizan con respecto a la otra). El ajuste de GPC-MWD y CEF-SCBD reciben la misma ponderación ya que convergen simultáneamente. Se utilizan valores estimados iniciales para la fracción en peso y la anchura de pico en CEF-SCBD así como el objetivo de peso molecular para cada componente para Microsoft Excel® Solver para comenzar tal como se describe en la presente memoria.

30 Los efectos de la cocrystalización que distorsionan la forma del pico en CEF se compensan mediante el uso del ajuste del pico gaussiano modificado exponencialmente (EMG) y en casos extremos, el uso de múltiples picos de EMG (hasta 3) sumados para describir un único componente. Un componente producido a través de un catalizador de sitio único puede modelarse mediante un único pico de EMG. Un componente producido a través de un catalizador de Ziegler-Natta puede modelarse mediante 1, 2 o 3 picos de EMG, o un único pico de EMG que posee una cola larga orientada
35 hacia baja temperatura suficiente para un componente de Ziegler-Natta de muy alta densidad, objetivos de peso molecular muy bajo en el gráfico de CEF-SCBD. En todos los casos, sólo se usa una única distribución de Flory-Schulz ensanchada (ecuaciones 26A-C) con la fracción en peso asignada como la suma asociada de uno o más de los componentes de EMG del modelo de CEF-SCBD (ecuaciones 27A-E).

40 La desconvolución de GPC se restringe con un parámetro de anchura de distribución normal (σ_{C1} o σ_{C2}) de la ecuación 26A, 26B entre 0,000 y 0,170 (polidispersidades correspondientes de aproximadamente 2,00 a 2,33) para el primer y segundo componentes a base de etileno que se fabrican mediante catalizadores de sitio único. El $M_{w, \text{objetivo}}$ en la ecuación 22 se restringe para ser el más bajo para el tercer componente a base de etileno-etileno en estos casos, ya que se dirige a ser el más bajo de este esquema de reacción específico. Obsérvese que no está restringido por la
45 definición para ser el más bajo en todos los casos posibles, dependiendo del objetivo de rendimiento deseado de la mezcla combinada de resina en reactor. La clasificación (estimación preliminar) de los dos pesos moleculares promedio en peso ($M_{w, \text{objetivo}}$) del primer componente a base de etileno y el segundo componente a base de etileno se observa por el $M_{w(CEF)}$ del gráfico de CEF-MW ($M_{w(CEF)}$ frente a la curva de temperatura) a las temperaturas a las que se observan los picos del primer y segundo componentes a base de etileno en el gráfico de CEF-SCBD ($w_{\text{CEF}}(T)$ frente a la curva de temperatura). Por tanto, el orden de los pesos moleculares para los tres componentes es bien conocido. Un balance de masas del reactor produce el porcentaje en masa (W_f) de la ecuación 26C del tercer
50 componente a base de etileno, o alternatively puede calcularse a partir de la desconvolución usando la ecuación 26D, dependiendo de la intensidad de los modelos de distribución conocidos para CEF y GPC y la fracción en peso total debe sumarse a la unidad (ecuaciones 27A-E).

55 En general, se ha encontrado que aproximadamente 20 iteraciones de resolución tendrán de forma típica una buena convergencia en la solución utilizando Excel®. Si existe un desacuerdo en el orden de los picos frente al peso molecular medido por el gráfico de CEF-MW y la medición del % en peso observada del comonomero medida mediante GPC-CC, entonces los datos deben conciliarse cambiando los puntos de partida de iteración (temperatura o $\lg MW$)
60 en Excel o cambiando los factores de anchura y de cola ligeramente de manera que la iteración continuará con la

convergencia a una solución consistente entre las mediciones, o debe aumentarse la resolución de las mediciones, o puede añadirse un pico adicional al CEF-SCBD para aproximar mejor la forma del pico de elución de los componentes individuales. Tales componentes podrían modelarse a priori mediante varias distribuciones de EMG si se preparan individualmente. La Fig. 3 (Polímero comparativo 7) muestra una alta resolución de CEF-SCBD y una menor resolución de GPC-MWD en cuanto a la separación de picos, en donde la ordenación medida usando los métodos de relación de LS y IR y las fracciones en peso permiten una excelente convergencia de iteración en la solución combinada. En este caso, las especies de mayor densidad (el tercer componente a base de etileno) podrían modelarse por la suma de 2 picos EMG, el pico de densidad más baja a 30 °C (el cual se atribuye a la fracción soluble) puede modelarse mediante la suma de 2 picos de EMG separados por separado, y cada componente intermedio puede modelarse a partir de un único pico de EMG. La Fig. 4 (Polímero de la invención 5) demuestra un ejemplo de convergencia aceptable de un componente de muy alta densidad y bajo peso molecular fabricado con un catalizador de Ziegler-Natta y dos componentes de densidad moderada (fabricados usando dos catalizadores de sitio único diferentes) usando un solo pico para cada uno.

Adicionalmente, una respuesta prevista de $M_{w(CEF)}$ para CEF-MW puede generarse usando el peso molecular promedio en peso mediante GPC-MWD de cada uno de los componentes multiplicado por la fracción en peso observada de cada uno de los componentes en cada punto a lo largo del gráfico de CEF-SCBD. El $M_{w(CEF)}$ previsto necesita estar de acuerdo con el $M_{w(CEF)}$ medido en el gráfico de CEF-MW. Al representar gráficamente la incorporación de comonomero en función de la temperatura de elución basándose en una serie de patrones de copolímero conocidos, el gráfico de GPC-CC también puede predecirse usando el $M_{w(CEF)}$ medido y la incorporación de comonomero del componente individual a partir de los gráficos de CEF-MW y CEF-SCBD. El gráfico de GPC-CC previsto debe estar de acuerdo con el GPC-CC medido.

Una correlación de temperatura máxima frente a densidad para los datos de CEF-SCBD se obtiene usando una serie de resinas convencionales de polímero a base de etileno lineales polimerizadas a partir de catalizadores de sitio único de un índice de fusión (I_2) de aproximadamente 1 g/10 min, o un peso molecular promedio en peso nominal de aproximadamente 105.000 g/mol por GPC, y polidispersidades (o MWD) menores de 2,3 por GPC. Se usan al menos 10 resinas convencionales de contenido de comonomero conocido, densidad y peso molecular dentro del intervalo de densidad de 0,87 a 0,96 g/cm³. Los datos de temperatura y densidad máximos se ajustan con una curva polinómica de 5° orden para obtener la curva de calibración.

Una anchura de pico y una cola de pico frente a la correlación de temperatura máxima se obtiene de manera similar ajustando la anchura de pico y la cola de pico frente a la temperatura de las resinas anteriores con una línea recta, que es muy útil para estimaciones iniciales en el proceso de desconvolución.

El primer componente a base de etileno y el segundo componente a base de etileno se observaron en las resinas de la invención presentados en la presente memoria directamente a partir del gráfico de desconvolución de CEF-SCBD como los dos primeros picos entre 35 °C y 90 °C de temperatura de elución. Una “densidad en bruto” (densidad_{en bruto}) se calculó a partir de estas posiciones de pico observadas usando la curva de calibración de la temperatura máxima frente a la densidad. La densidad_{en bruto} (en g/cm³) se corrigió a la densidad_{verdadera} (en g/cm³) teniendo en cuenta las contribuciones de peso molecular (en g/mol) usando la ecuación 28:

$$\text{Densidad Verdadera} = \text{Densidad Aparente} - 0,254 \text{ g/cc} [\lg(g(M_{w(GPC)} / ((g/mol) - 5,02))] \quad (\text{Ecuación 28})$$

donde $M_{w(GPC)}$ es el peso molecular promedio en peso del componente único desconvolucionado de GPC-MWD.

La densidad del tercer componente a base de etileno puede calcularse basándose en la densidad conocida de la resina, densidad_{verdadera} del primer componente a base de etileno, la densidad_{verdadera} del segundo componente a base de etileno, y las fracciones en peso de cada componente según la siguiente ecuación 29.

$$\frac{1}{\text{Densidad medida}} = \frac{\text{fracción en peso del 1º componente a base de etileno}}{\text{Densidad Verdadera del 1º componente a base de etileno}} + \frac{\text{fracción en peso del 2º componente a base de etileno}}{\text{Densidad Verdadera del 2º componente a base de etileno}} + \frac{\text{fracción en peso del 3º componente a base de etileno}}{\text{densidad del 3º componente a base de etileno}} \quad (\text{Ecuación 29})$$

El índice de fusión (I_2) de cada componente a base de etileno puede estimarse a partir de su peso molecular promedio en peso mediante la siguiente ecuación:

$$\lg(I_2 / (g / 10 \text{ min})) = -3,759 \times \lg(M_{w(GPC)} / (g / mol)) + 18,9 \quad (\text{Ecuación 30})$$

donde M_w (GPC) es el peso molecular promedio en peso (en g/mol) del componente único desconvolucionado de la curva de GPC-MWD e I_2 es el índice de fusión en (g/10 min). Tenga en cuenta que la cantidad de ramificación de cadena larga puede cambiar los coeficientes.

Además, para la determinación de la composición del producto, el muestreo directo de un único reactor con un único catalizador con las mismas condiciones del reactor, un primer muestreo del reactor para una configuración de doble reactor en serie, o el muestreo de ambos reactores para una configuración paralela de doble reactor puede usarse para ayudar en la determinación de la densidad, el índice de fusión (I_2), GPC-MWD y CEF-SCBD de cada componente individual del polímero a base de etileno multimodal, proporcionando especialmente que la reacción se destruya eficazmente más allá del punto de muestreo. Esto permite una mejor confirmación en los casos en donde las posiciones de pico del primer y segundo componentes a base de etileno no pueden determinarse adecuadamente a partir de la mezcla de 3 componentes.

El examen directo y la cuantificación mediante fraccionamiento cruzado analítico en GPC-TREF, tal como la unidad de CFC de PolymerChar (Valencia, España) equipada con dispersión de luz en línea y empleando calibraciones similares en espacio bivariable que representa SCBD y peso molecular y calibrando la relación a densidad, puede usarse para medir cantidades o también discriminar más precisamente cada uno de los componentes, especialmente para las estimaciones iniciales o en casos que pueden producir cocrystalización alta o baja resolución/discriminación de especies particularmente en el espacio de MWD y SCBD. (Development of an Automated Cross-Fractionation Apparatus (TREF-GPC) for a Full Characterization of the Bivariate Distribution of Polyolefins. Polyolefin Characterization. Macromolecular Symposia, volumen 257, 2007, páginas 13-28. A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello) Debe obtenerse una resolución adecuada tanto en el espacio de IgMW como en el espacio de temperatura y la verificación debe hacerse a través de la medición directa de la proporción de composición, por ejemplo, IR-5 y la medición de peso molecular por dispersión de luz. Véase Characterization of Chemical Composition along the Molar Mass Distribution in Polyolefin Copolymers by GPC Using a Modern Filter-Based IR Detector. Polyolefin Characterization - ICPC 2012 Macromolecular Symposia volumen 330, 2013, páginas 63-80, A. Ortín, J. Montesinos, E. López, P. del Hierro, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque. La desconvolución de los componentes debe usar un conjunto similar de ecuaciones y una calibración análoga verificada por una serie de resinas de sitio único y mezclas de resina.

Dardo

La prueba de caída de dardo en película determina la energía que provoca que falle una película de plástico, en condiciones específicas de impacto por un dardo descendente libre. El resultado de la prueba es la energía, expresada en cuanto al peso del proyectil que cae desde una altura especificada, lo que daría como resultado un fallo del 50 % de las muestras sometidas a prueba.

La resistencia al impacto por dardo (dardo) se mide según la norma ASTM D1709, método A, usando una altura de caída de 26 pulgadas $\pm$ 0,4 pulgadas (66 cm $\pm$ 1 cm) y un cabezal hemisférico de aluminio pulido de 38,10 $\pm$ 0,13 mm de diámetro.

Módulo Secante

Se determinó el módulo secante al 1 % en la MD (dirección de la máquina) para la película según la norma ASTM D882 a una velocidad de cruceta de 20 pulgadas/minuto. La anchura de la muestra es de 1 pulgada y la separación inicial de agarre es de 4 pulgadas. El valor del módulo secante al 1 % notificado fue el promedio de cinco mediciones.

Ejemplos

Polímeros comerciales utilizados

Los polímeros utilizados en los siguientes ejemplos se proporcionan en la tabla 1.

Tabla 1

	Densidad (g/cc)	I_2 (g/10 min)	I_{10}/I_2	$M_w(\text{GPC})/M_n(\text{GPC})$	$T_{\text{crítica}}$ (°C)	Fracción de peso de CEF entre 20 °C y $T_{\text{crítica}}$	$M_w(\text{CEF})$ de la fracción de CEF entre 20 °C y $T_{\text{crítica}}$ (g/mol)
Polímero comparativo 1 (Comp 1): DOWLEX™ 2038.68G	0,935	1,0	7,7	4,1	84,0	10,8 %	39.490

	Densidad (g/cc)	I ₂ (g/10 min)	I ₁₀ /I ₂	M _w (GPC)/M _n (GPC)	T _{crítica} (°C)	Fracción de peso de CEF entre 20 °C y T _{crítica}	M _w (CEF) de la fracción de CEF entre 20 °C y T _{crítica} (g/mol)
Polímero comparativo 2 (Comp2): ELITE™ 5111 (LLDPE)	0,925	0,9	8,5	3,8	74,1	17,5 %	123.397
Polímero comparativo 3 (Comp3): ELITE™ 5100 (LLDPE)	0,920	0,9	8,4	3,5	67,4	16,4 %	116.999
Polímero comparativo 4 (Comp4): Primera composición de la invención 4 del documento WO/2015/200743	0,919	0,8	8,1	3,5	65,2	18,9 %	122.798
Polímero comparativo 5 (Comp5): Primera composición de la invención 6 del documento WO/2015/200743	0,916	0,8	8,1	4,1	61,9	15,4 %	90.927
Polímero comparativo 6 (Comp6)	0,926	0,9	7,8	3,6	74,1	11,3 %	93.272
Polímero comparativo 7 (Comp7): (polímero trimodal)	0,918	0,6	8,5	4,5	65,2	17,7 %	239.154
Polímero comparativo 8 (Comp8): (polímero trimodal)	0,919	0,9	8,0	3,1	66,3	21,1 %	158.972
Polímero de la invención 1 (Inv1) (polímero trimodal)	0,926	0,8	10,9	7,7	74,1	37,7 %	182.946
Polímero de la invención 2 (Inv2) (polímero trimodal)	0,916	0,7	9,5	7,2	63,0	32,0 %	165.892
Polímero de la invención 3 (Inv3) (polímero trimodal)	0,930	0,8	10,1	8,0	78,5	28,5 %	165.904
Polímero de la invención 4 (Inv4) (polímero trimodal)	0,937	0,9	10,7	8,2	86,2	29,1 %	145.955
Polímero de la invención 5 (Inv5) (polímero trimodal)	0,936	0,9	10,5	7,6	85,1	32,4 %	161.643
Polímero de la invención 6 (Inv6) (polímero trimodal)	0,931	0,8	10,5	7,3	79,6	31,1 %	173.291

Con referencia a la Tabla 1 y la Fig. 2, el Polímero de la invención 1 y el Polímero comparativo 6 tenían la misma densidad de 0,926 g/cc y, en consecuencia, tenían la misma T_{crítica} de 74,1 °C. En el intervalo de temperatura entre 20 °C y el valor de T_{crítica} de 74,1 °C (reflejado con una línea recta), la fracción en peso de CEF se calcula como el área bajo la curva en estos intervalos de temperatura. El eje y de la Fig. 2 es la fracción en peso para cada temperatura (eje x) de 20,0 °C hasta 119,9 °C, con un aumento de la temperatura en escalones de 0,2 °C. Para el Polímero 6 comparativo, la fracción en peso de CEF es 11,3 % en el intervalo de temperatura de 20,0 °C a 119,9 °C, mientras que el Polímero 1 de la invención tiene una fracción en peso de CEF del 37,7 % en el intervalo de temperatura de 20,0 °C a 119,9 °C. Esto indica un mayor porcentaje del primer componente a base de etileno de menor densidad en el Polímero de la Invención 1.

La siguiente Tabla 2 y la Tabla 3 indican la densidad, el índice de fluencia y el porcentaje en peso del primer, segundo y tercer componentes basados en etileno de los polímeros multimodales de la invención Inv1-Inv6 y los polímeros multimodales comparativos Comp7-Comp8. Los Polímeros comparativos Comp1- Comp3 se comercializan por The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

Tabla 2

	Densidad (g/cc)			M _w (GPC) (g/mol)			M _w (GPC)/M _n (GPC)		
	1	2	3*	1	2	3	1	2	3
Comp7	0,877	0,903	0,942	333.498	138.720	57.391	2,1	2,1	2,9
Comp8	0,975	0,897	0,946	300.649	128.960	55.408	2,3	2,4	2,1
Inv1	0,891	0,912	0,957	236.961	130.724	19.929	2,2	2,0	3,0
Inv2	0,886	0,908	0,954	198.823	118.625	20.949	2,2	2,0	3,6
Inv3	0,898	0,918	0,956	235.305	129.315	24.909	2,3	2,0	4,3
Inv4	0,906	0,925	0,966	229.814	108.769	21.524	2,4	2,0	3,8
Inv5	0,903	0,923	0,962	256.117	122.071	22.015	2,3	2,0	3,2
Inv6	0,898	0,918	0,657	244.179	127.907	24.961	2,2	2,1	3,6

Tabla 3

5

	I ₂ (g/10 min)			Porcentaje en peso (% en peso)		
	1	2	3	1	2	3
Comp7	0,014	0,37	10	17,58	30,31	52,10
Comp8	0,02	0,49	12	11,98	36,22	51,80
Inv1	0,05	0,46	545	29,89	22,86	47,26
Inv2	0,10	0,67	452	37,72	24,99	37,29
Inv3	0,05	0,48	236	27,67	24,05	48,28
Inv4	0,06	0,62	408	33,41	20,00	46,59
Inv5	0,04	0,6	375	27,68	23,76	48,56
Inv6	0,04	0,5	234	26,64	24,36	49,00
1 = primer componente a base de etileno 2 = segundo componente a base de etileno 3 = tercer componente a base de etileno *densidad del tercer componente a base de etileno calculada según las ecuaciones 29						

Con referencia a la Tabla 1, los Polímeros comparativos 4 y 5 eran copolímeros de etileno-octeno bimodales preparados mediante polimerización en disolución en un sistema reactor de doble bucle con un primer sistema catalítico en el primer reactor y un segundo sistema catalítico en el segundo reactor. Los Polímeros comparativos 4 y 5 se correlacionan con las primeras Composiciones de la invención 4 y 6 del documento WO/2015/200743, respectivamente.

Los polímeros de la invención Inv1-Inv6 y los Polímeros comparativos Comp6-Comp8 se prepararon según el siguiente procedimiento y se basaron en las condiciones de reacción indicadas en las Tablas 4 y 5. La configuración del reactor fue la operación del reactor doble en serie.

En la configuración de reactores dobles en serie, el efluente del primer reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes del catalizador y polímero disuelto) sale del primer reactor y se añade al segundo reactor independientemente de las otras alimentaciones al segundo reactor. El tipo de reactor puede ser un reactor de tanque agitado continuo, adiabático, lleno de un líquido (CSTR) o un reactor de tipo bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, que imita a un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con eliminación de calor. El efluente del reactor final (efluente del segundo reactor para reactores dobles en serie) entra en una zona donde se desactiva con la adición de y la reacción con un reactivo adecuado (agua). En esta ubicación de salida del reactor, se inyectan otros aditivos para la estabilización del polímero.

Después de la desactivación del catalizador y la adición de aditivos, el efluente del reactor entró en un sistema de desvolatilización donde el polímero se retiró de la corriente no polimérica. La corriente no polimérica se retiró del sistema. La masa fundida de polímero aislada se granuló y se recogió.

Todas las materias primas (monómero y comonómero) y el disolvente del procedimiento (un disolvente parafínico de alta pureza de intervalo de ebullición estrecho, ISOPAR E) se purificaron con tamices moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministró presurizado como un grado de alta pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación del monómero del reactor se presurizó mediante un compresor mecánico a la presión de reacción anterior. La alimentación de disolvente se presurizó a través de una bomba a la presión de reacción anterior. La alimentación de comonómero se presurizó a través de una bomba a la presión de reacción anterior. Los componentes individuales del catalizador se diluyeron manualmente por lotes a concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado y se presurizaron a la presión de reacción anterior. Todos los flujos de alimentación de reacción se midieron con medidores de flujo másico y se controlaron independientemente con bombas dosificadoras.

Se utilizó un control independiente de todas las alimentaciones de disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador recién preparados a cada reactor. Se controló la temperatura de las corrientes de alimentación recién preparadas totales a cada reactor (disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno) haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación recién preparada total a cada reactor de polimerización se inyectó en el reactor en una o más ubicaciones. Los componentes del catalizador se inyectaron en el reactor de polimerización independientemente de las otras fuentes. Un agitador en un reactor CSTR o una serie de elementos de mezclado estáticos en un reactor de tipo bucle fue responsable del mezclado continuo de los reactivos. El baño de aceite (para un reactor CSTR) y el intercambiador de calor (para un reactor de tipo bucle) proporcionaron un ajuste fino del control de la temperatura del reactor.

Para reactores que utilizan un solo catalizador primario en cada reactor (por ejemplo, Comp6), el único componente de catalizador primario se controló por ordenador para mantener la conversión de monómero individual del reactor en el objetivo especificado. Los componentes del cocatalizador del reactor con único catalizador primario se alimentaron según las relaciones molares especificadas calculadas con respecto del primer componente catalizador primario. Para el reactor que utiliza catalizadores primarios dobles en un reactor (por ejemplo, Inv1-6 y Comp7-8), se controlan dos variables calculadas: (1) el flujo másico total del catalizador primario 1 y el catalizador primario 2, y (2) la fracción másica para el catalizador primario 1 del flujo másico total de ambos catalizadores primarios. El flujo másico total de ambos catalizadores primarios se controló por ordenador para mantener la conversión del monómero del reactor individual en el objetivo especificado. La fracción másica del catalizador primario 1 se controló para mantener la fracción másica relativa del polímero producido por cada catalizador en ese reactor individual. Los componentes del cocatalizador para el reactor utilizando catalizadores primarios dobles se alimentaron basándose en las razones molares especificadas calculadas con respecto al total de ambos componentes del catalizador primario.

Para Inv1-Inv6 y Comp8, el sistema de reactor doble en serie consistió en dos reactores adiabáticos de tipo tanque agitado continuo con líquido (CSTR). Para el Comp7, el sistema de reactor doble en serie consistió en un reactor de tanque agitado continuo, adiabático, lleno de un líquido (CSTR) y un reactor de tipo bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante, que imita a un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) con eliminación de calor. El CSTR adiabático es el segundo reactor. El Polímero comparativo 6 (Comp6) fue un copolímero de etileno-octeno bimodal preparado mediante polimerización en disolución en un sistema reactor de doble bucle con un primer sistema catalítico en el primer reactor y un segundo sistema catalítico en el segundo reactor. Se preparó en condiciones similares a las descritas en el documento WO/2015/200743 para producir la primera Composición de la invención 7. Las condiciones del Reactor se incluyen en la Tabla 5. El sistema reactor doble en serie consistió en dos reactores de bucle isotermos no adiabáticos llenos de líquido en circulación.

Tabla 4

		<u>Inv1</u>	<u>Inv2</u>	<u>Inv3</u>	<u>Inv4</u>
Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonómero	Tipo	1- octeno	1- octeno	1- octeno	1- octeno
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	8,1	8,1	8,2	8,4
Relación de flujo másico de etileno / comonómero de alimentación del primer reactor	g/g	0,46	0,57	0,32	0,20

		<u>Inv1</u>	<u>Inv2</u>	<u>Inv3</u>	<u>Inv4</u>
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	g/g	3.00E-04	2.91E-04	4.01E-04	5.06E-04
Temperatura del primer reactor	°C	150	150	150	150
Presión del primer reactor	Barg	28	28	28	28
Conversión de etileno del primer reactor	%	77,2	77,1	77,0	77,6
Tipo de catalizador 1 del primer reactor	Tipo	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A
Tipo de catalizador 2 del primer reactor	Tipo	CAT-B	CAT-B	CAT-B	CAT-B
Fracción de masa metálica activa del Catalizador 1 del primer reactor (Hf/(Hf+Zr))	% en peso	76,6	76,9	66,2	66,2
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2
Primer reactor, Relación molar de boro en el Cocatalizador 1 respecto del Metal total en los Catalizadores 1 y 2	Razón	1,2	1,2	1,2	1,2
Primer reactor, Relación molar de aluminio en el Cocatalizador 2 respecto del Metal total en los Catalizadores 1 y 2	Razón	15	10	323	319
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	5,3	5,1	5,3	5,3
Relación de flujo másico de etileno / comonomero de alimentación del segundo reactor	g/g	0,00	0,24	0,00	0,00
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	1.72E-03	2.82E-03	2.27E-03	2.27E-03
Temperatura del segundo reactor	°C	210	210	210	210
Presión del segundo reactor	Barg	34	34	34	34
Segundo reactor de etileno	%	83,0	81,4	83,0	83,0
Conversión					
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	CAT-D	CAT-D	CAT-D	CAT-D
Tipo de cocatalizador del segundo reactor	Tipo	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3
Cocatalizador del segundo reactor con respecto al catalizador, relación molar de Al a Ti	mol/mol	4,6	4,6	4,0	4,2

Tabla 5

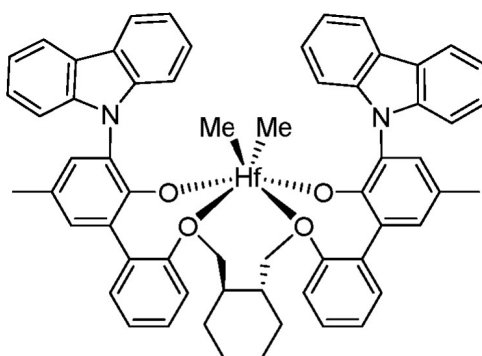
		<u>Inv5</u>	<u>Inv6</u>	<u>Comp6</u>	<u>Comp7</u>	<u>Comp8</u>
Configuración del reactor	Tipo	Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble	Serie doble
Tipo de comonomero	Tipo	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octeno

ES 2 953 350 T3

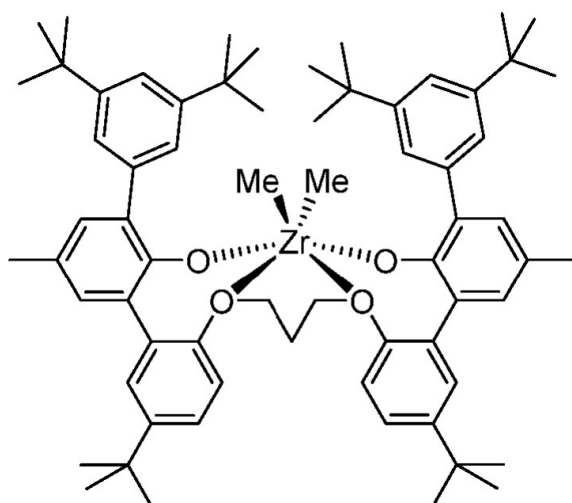
		<u>Inv5</u>	<u>Inv6</u>	<u>Comp6</u>	<u>Comp7</u>	<u>Comp8</u>
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del primer reactor	g/g	8,3	8,3	4,7	7,5	8,7
Relación de flujo másico de etileno / comonomero de alimentación del primer reactor	g/g	0,22	0,29	0,23	0,65	0,77
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del primer reactor	glg	3.95E-04	3.39E-04	2.61E-04	2.5E-04	2.0E04
Temperatura del primer reactor	°C	150	150	155	150	160
Presión del primer reactor	Barg	28	28	50	33	28
Conversión de etileno del primer reactor	% en peso	82,0	81,4	91,4	72,6	84,6
Tipo de catalizador 1 del primer reactor	Tipo	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-A	CAT-C
Tipo de catalizador 2 del primer reactor	Tipo	CAT-B	CAT-B	-	CAT-B	CAT-B
Fracción de masa metálica activa del Catalizador 1 del primer reactor (Hf/(Hf+Zr))	%	66,2	63,6	100,0	77,4	60,3
Tipo de cocatalizador 1 del primer reactor	Tipo	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1	CO-CAT-1
Tipo de cocatalizador 2 del primer reactor	Tipo	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2	CO-CAT-2
Primer reactor, Relación molar de boro en el Cocatalizador 1 respecto del Metal total en los Catalizadores 1 y 2	Razón	1,2	1,2	1,4	1,3	1,3
Primer reactor, Relación molar de aluminio en el Cocatalizador 2 respecto del Metal total en los Catalizadores 1 y 2	Razón	291	278	49	31,8	4,5
Relación de flujo másico de etileno / disolvente de alimentación del segundo reactor	g/g	5,3	5,3	2,2	3,6	5,9
Relación de flujo másico de etileno / comonomero de alimentación del segundo reactor	g/g	0,00	0,00	0,04	0,18	0,20
Relación de flujo másico de etileno / hidrógeno de alimentación del segundo reactor	g/g	1.72E-03	1.72E03	1.93E-04	4.17E-04	8.16E-05
Temperatura del segundo reactor	°C	209	210	195	195	190
Presión del segundo reactor	Barg	34	34	51	33	34
Segundo reactor de etileno	%	83,0	83,3	85,4	68,7	86,1
Conversión						
Tipo de catalizador del segundo reactor	Tipo	CAT-D	CAT-D	CAT-D	CAT-D	CAT-D

		<u>Inv5</u>	<u>Inv6</u>	<u>Comp6</u>	<u>Comp7</u>	<u>Comp8</u>
Tipo de cocatalizador del segundo reactor	Tipo	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3	CO-CAT-3
Cocatalizador del segundo reactor con respecto al Catalizador, relación molar de Al a Ti	mol/mol	4,3	4,0	4,0	4,0	5,9

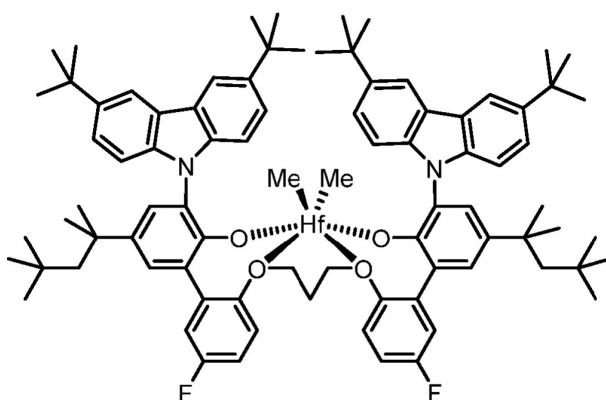
- 5 Las fórmulas del catalizador A, el catalizador B y el catalizador C para preparar los Polímeros de la invención 1-6 y los Polímeros comparativos 7 y 8 se muestran a continuación.



Catalizador A



Catalizador B



Catalizador C

El catalizador D es un catalizador de Ziegler-Natta. La premezcla de catalizador heterogéneo de tipo Ziegler Natta se preparó esencialmente según la patente US-4.612.300, mediante la adición secuencial a un volumen de ISOPAR E, una suspensión de cloruro de magnesio anhidro en ISOPAR-E, una solución de EtAlCl_2 en heptano, y una solución de $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ en heptano, para producir una composición que contiene una concentración de magnesio de 0,20 M, y una relación de $\text{Mg}/\text{Al}/\text{Ti}$ de 40/12,5/3. Una alícuota de esta composición se diluyó adicionalmente con ISOPAR-E, para producir una concentración final de 500 ppm de Ti en la suspensión. Durante la alimentación, y antes de su entrada en el reactor de polimerización, la premezcla de catalizador se puso en contacto con una solución diluida de trietilaluminio (Et_3Al) en la relación molar Al a Ti especificada en la Tabla 4 y la Tabla 5 para producir el catalizador activo. Las composiciones de cocatalizador se relacionan en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6

Descripción	Nombre químico
CO-CAT-1	bis(alquil de sebo hidrogenado)metilamonio tetrakis(pentafluorofenil)borato(1-)
CO-CAT-2	Aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificados, cíclicos y lineales; metil aluminoxano modificado
CO-CAT-3	Et_3Al (Trietilaluminio)

Películas sopladas monocapa

Las películas sopladas de 1 milésima se fabrican usando una línea de película soplada tricapa de Dr. Collin. La línea estaba compuesta por tres extrusores de un solo husillo de L/D 25:1, equipadas con zonas de alimentación acanaladas. Los diámetros del tornillo son 25 mm para la capa interior, 30 mm para el núcleo y 25 mm para la capa exterior. Mezclas secas de cada resina y AGILITY™ 1021 se alimentan en una relación en peso 80/20 a las tres extrusoras al mismo tiempo para fabricar películas monocapa. AGILITY™ 1021, que es un LDPE comercializado por The Dow Chemical Company, Midland, MI, tiene una densidad de 0,919 g/cc, un índice de fluencia (I_2) de 1,9 g/10 min, una I_{10}/I_2 de 14,8 y una MWD de 6,3.

La boquilla anular tiene 60 mm de diámetro y se usa un sistema de enfriamiento de anillo de aire de doble labio. La distancia boquilla-labio es de 2 mm y la razón de soplado (BUR) es de 2,5. El plano de disposición es de aproximadamente 23 a 24 cm. La altura de la línea de Frost es de 5,5 pulgadas (14 cm). La tasa de salida total es de 9 kg/hora (3 kg/hora para cada extrusor). La temperatura de fusión es de 210-220 °C, y la temperatura de la boquilla se establece en 210 °C.

Tabla 7: Composiciones de película monocapa

Películas monocapa		
Nombre de la muestra	Mód. sec al 1 % MD (psi)	Dardo A (g)
Película comparativa 1: 80 % en peso de DOWLEX™ 2038.68G + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	53.462	59
Película comparativa 2: 80 % en peso de ELITE™ 5111 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	40.606	133
Película comparativa 3: 80 % en peso de ELITE™ 5100 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	29.841	169
Película comparativa 4: 80 % en peso del Polímero comparativo 4 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	45.614	397
Película comparativa 5: 80 % en peso de Polímero comparativo 5 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	34.708	838
Película comparativa 6: 80 % en peso del Polímero comparativo 6 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	48.896	152
Película comparativa 7: 80 % en peso de Polímero comparativo 7 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	43.197	232
Película comparativa 8: 80 % en peso de Polímero comparativo 8 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	42.503	475

Películas monocapa		
Nombre de la muestra	Mód. sec al 1 % MD (psi)	Dardo A (g)
Película de la invención 1: 80 % en peso de Polímero de la invención 1 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	49.133	343

Películas monocapa		
Nombre de la muestra	Mód. sec al 1 % MD (psi)	Dardo A (g)
Película de la invención 2: 80 % en peso de Polímero de la invención 2 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	33.063	1320
Película de la invención 3: 80 % en peso de Polímero de la invención 3 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	51.423	166
Película de la invención 4: 80 % en peso de Polímero de la invención 4 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	63.061	94
Película de la invención 5: 80 % en peso de Polímero de la invención 5 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	64.198	121
Película de la invención 6: 80 % en peso de Polímero de la invención 6 + 20 % en peso de AGILITY™ 1021	58.183	151

Con referencia a los resultados en la Tabla 7 y el gráfico de la Fig. 1, las películas de la invención muestran una mejor tenacidad que las Películas comparativas. Por ejemplo, la Película comparativa 6, que comprendía un polímero bimodal, tiene un módulo secante al 1 % de 48.896 psi y un valor de Dardo A de 152 g. En contraste, para un valor de módulo secante cercano al 1 % de 49.133 (237 psi de diferencia), la Película de la invención 1, que incluía un polímero trimodal, mostró un valor de Dardo A de 343 g, que fue más del doble del valor del Dardo de la Película comparativa 6.

Además, la Película de la invención 1, que incluía un polímero trimodal con un 29,89 % en peso del primer componente a base de etileno y una fracción en peso de CEF entre 20 °C y la $T_{crítica}$ de 37,7 %, presentó una mejor combinación del módulo secante al 1 % y valor de dardo que la Película comparativa 7, que incluía un polímero trimodal con un 17,58 % en peso del primer componente a base de etileno y una fracción en peso de CEF entre 20 °C y la $T_{crítica}$ de 11,3 %. La Película comparativa 7 tenía un módulo secante al 1 % de 43.197 psi y un valor de Dardo A de 232 g. En contraste, para un valor de módulo secante al 1 % de 49.133, que es un 14 % mayor que la Película comparativa 7, la Película de la invención 1 presentó un valor de Dardo de 343 g, que es un aumento del 48 % sobre el valor del Dardo de la Película comparativa 7. Esto muestra que los polímeros trimodales que tienen más del 20 % en peso del primer componente a base de etileno logran una mejor combinación del módulo secante al 1 % y el valor de dardo. Comparando la Película comparativa y las Películas de la invención en la Tabla 7, es evidente que las películas de la invención tienen una combinación mucho mayor del módulo secante al 1 % y el valor de Dardo.

Este beneficio también se representa en la Fig. 1. Para valores de Dardo mayores de 75 g (requisito mínimo para aplicaciones de película de envasado), todas las Películas de la invención tenían valores de Dardo definidos por la siguiente ecuación:

$$\text{Dart (g)} > -0,0597 \text{ (g/psi)} * \text{Módulo secante} + 3157 \text{ g.} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Esta ecuación se representa gráficamente mediante la línea de tendencia de la Fig. 1. Como se muestra en la Fig. 1, para valores de Dardo mayores de 75 g, todas las Películas de la invención están por encima de la línea, mientras que las Películas comparativas están por debajo de la línea.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica que comprende:

al menos un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,916 a 0,940 g/cc medida según la norma ASTM D792 y un índice de fluidez (fluencia) (I_2) de 0,1 a 10,0 g/10 min cuando se mide según la norma ASTM D1238 para una carga de 2,16 kg y una temperatura de 190 °C;

al menos un polímero a base de etileno multimodal que tiene una densidad de 0,900 a 0,940 g/cc y un índice de fluidez (fluencia) (I_2) de 0,1 a 10 g/10 min, comprendiendo el polímero a base de etileno multimodal un primer componente a base de etileno, un segundo componente a base de etileno y un tercer componente a base de etileno, en donde cada uno del primer componente a base de etileno, el segundo componente a base de etileno y el tercer componente a base de etileno son productos de reacción polimerizados de monómero de etileno y al menos un comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} , en donde:

el primer componente a base de etileno tiene una densidad de 0,870 a 0,915 g/cc y un peso molecular promedio en peso ($M_{w(GPC)}$) de 163.000 g/mol a 363.000 g/mol medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), comprendiendo el polímero a base de etileno multimodal al menos un 20 % en peso del primer componente a base de etileno;

el segundo componente a base de etileno tiene una densidad mayor que la densidad del primer componente a base de etileno y menor de 0,940 g/cc y un peso molecular promedio en peso ($M_{w(GPC)}$) de 88.500 g/mol a 363.000 g/mol, medido por GPC; y

el tercer componente a base de etileno tiene una densidad mayor que la densidad del segundo componente a base de etileno.

2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en donde cada uno del primer componente a base de etileno y el segundo componente a base de etileno tienen una distribución de peso molecular (MWD , $M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$) menor de 3, donde $M_{w(GPC)}$ es un peso molecular promedio en peso y $M_{n(GPC)}$ es un peso molecular promedio en número medido por GPC, y en donde el primer componente a base de etileno tiene una incorporación de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} de al menos 0,5 % en moles y el segundo componente a base de etileno tiene una incorporación de comonómero de α -olefina C_3 - C_{12} de al menos 0,5 % en moles.

3. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno multimodal tiene una distribución de peso molecular ($M_{w(GPC)}/M_{n(GPC)}$) de al menos 5, o preferiblemente desde 5 hasta 12.

4. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno multimodal comprende de 20 hasta 50 % en peso del primer componente a base de etileno, de 10 hasta 30 % en peso del segundo componente a base de etileno, de 25 hasta 60 % en peso del tercer componente a base de etileno.

5. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el índice de fluidez (fluencia) (I_2) del polímero a base de etileno multimodal es de 0,1 a 5,0 g/10 min, donde I_2 se mide según la norma ASTM D1238 a una carga de 2,16 kg y temperatura de 190 °C.

6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno multimodal tiene un valor I_{10}/I_2 de 9 a 15, donde I_{10} se mide según la norma ASTM D1238 a una carga de 10 kg y temperatura de 190 °C.

7. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica comprende de 60 hasta 95 % en peso de polímero a base de etileno multimodal y de 5 hasta 40 % en peso de LDPE.

8. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el LDPE tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 3,5 a 10 medida por GPC.

9. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la densidad del primer componente a base de etileno es de 0,880 hasta 0,910 g/cc, y el índice de fluidez (fluencia) (I_2) del primer componente a base de etileno es de 0,02 hasta 0,2 g/10 min.

10. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la densidad del segundo componente a base de etileno es de 0,890 hasta 0,930 g/cc, y el índice de fluidez (fluencia) (I_2) del segundo componente a base de etileno es de 0,05 hasta 1,0 g/10 min.

11. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la densidad del tercer componente a base de etileno es de 0,930 hasta 0,980 g/cc, y un peso molecular promedio en peso ($M_{w(GPC)}$) de menos de 55.000 g/mol.
- 5 12. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el comonomero de α -olefina C_3 - C_{12} es 1-octeno o 1-hexeno.
13. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tercer componente a base de etileno tiene un índice de fluidez (fluencia) (I_2) superior a 50 g/10 min.
- 10 14. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno multimodal tiene una fracción en peso de Fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) mayor de 23 % y un peso molecular promedio en peso ($M_{w(CEF)}$) mayor de 130.000 g/mol en un intervalo de temperatura de 20 °C a $T_{critica}(T_c)$; en donde el Fraccionamiento por elución de cristalización (CEF) y el peso molecular promedio en peso ($M_{w(CEF)}$) se miden como se describe en la descripción.
- 15 15. Un artículo que comprende la composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo es una película soplada o una película moldeada.

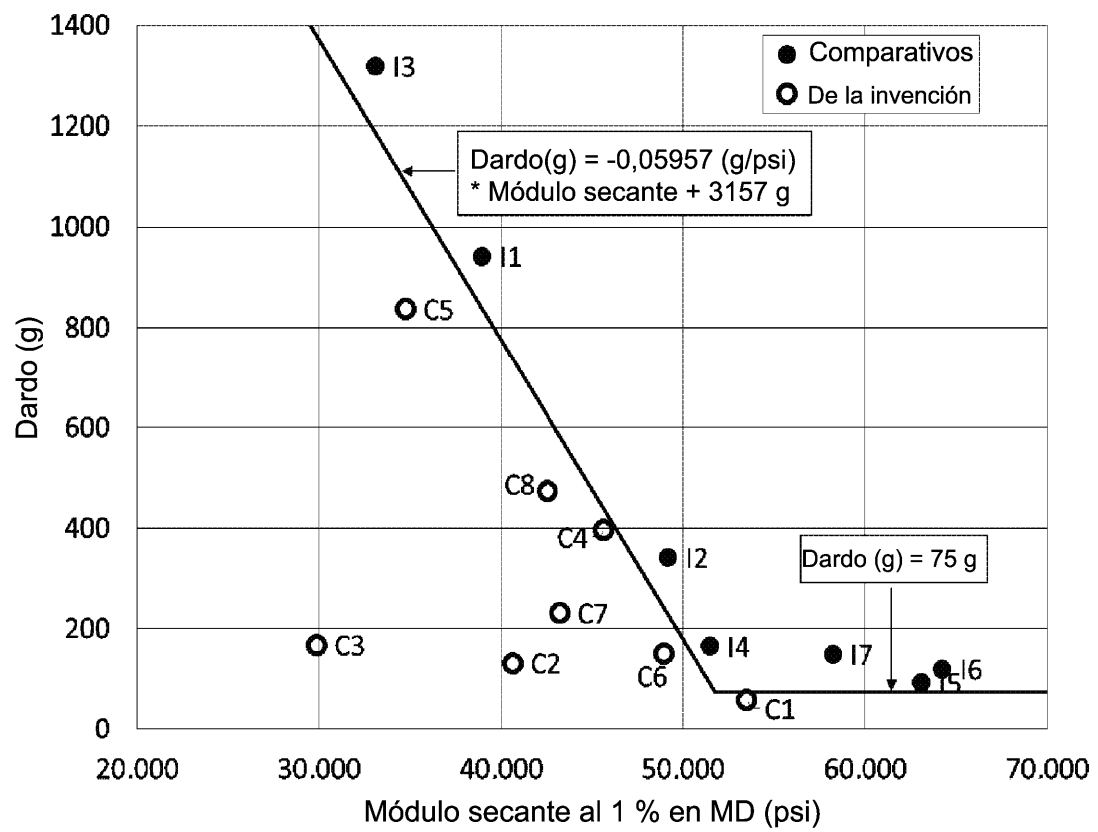


Fig. 1

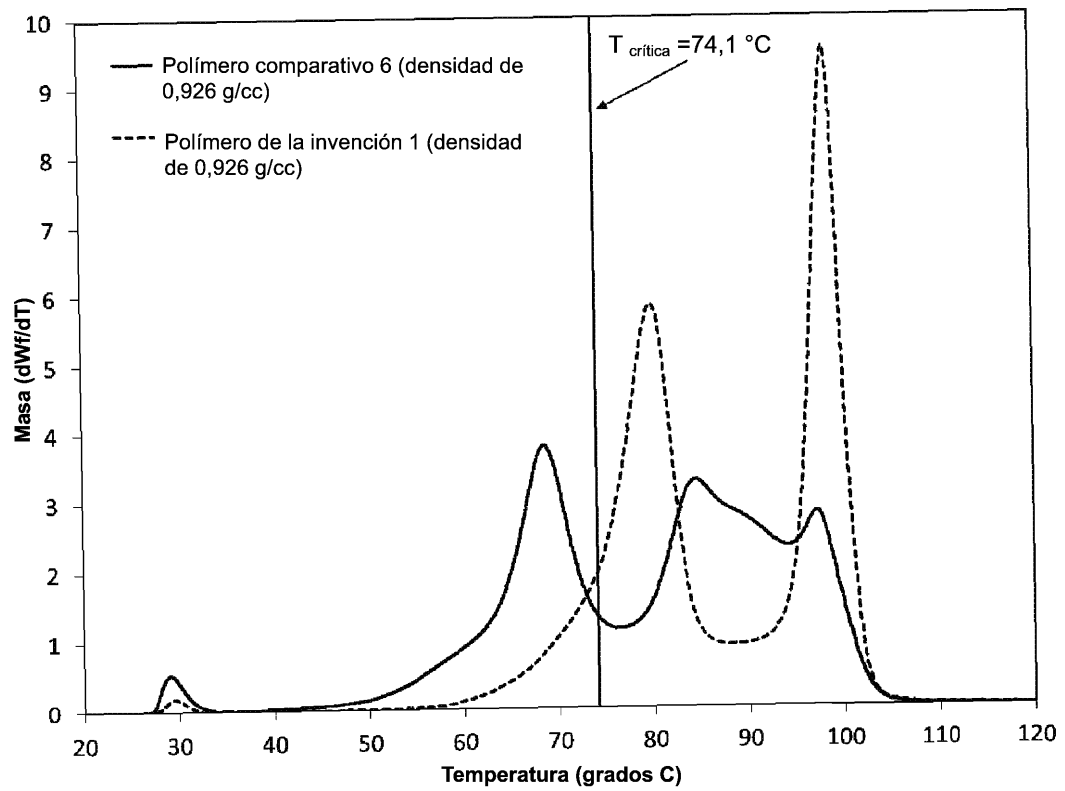


Fig. 2

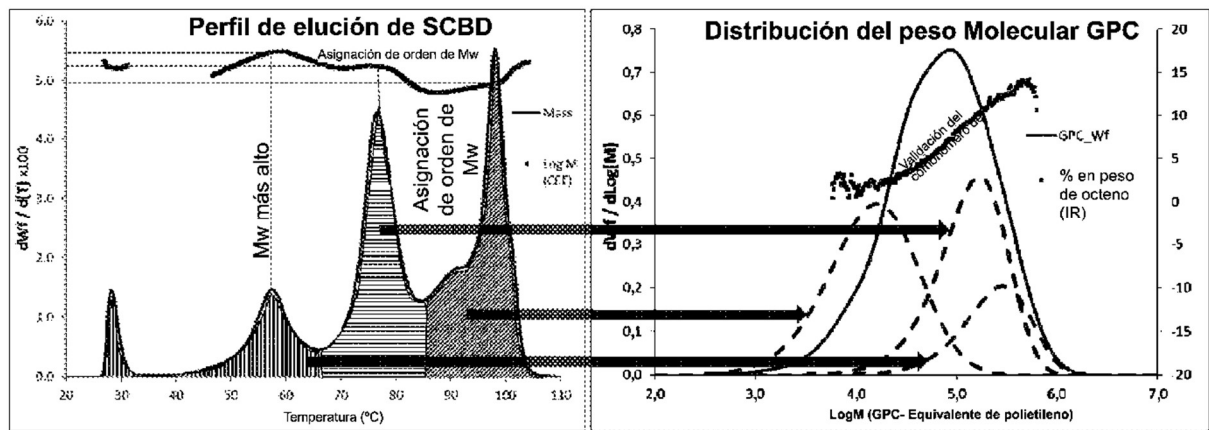


Fig. 3

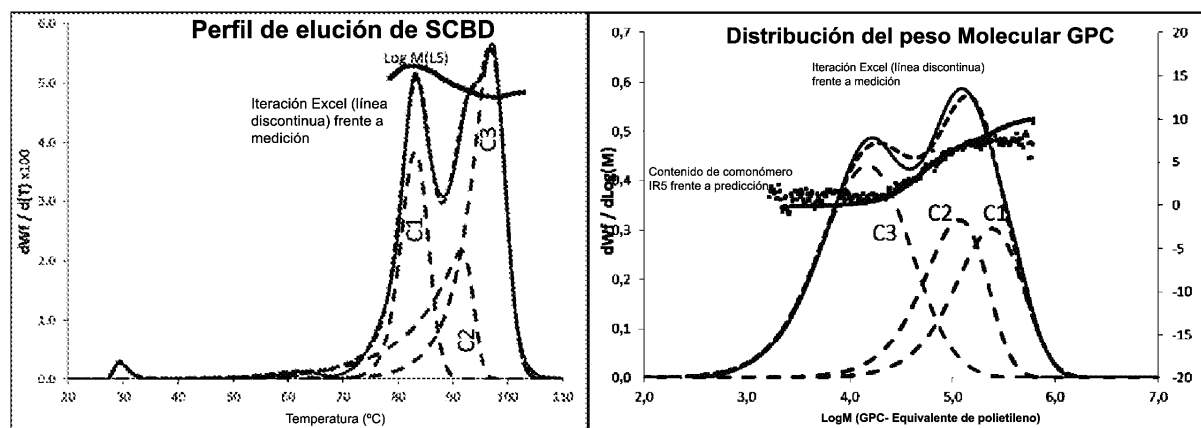


Fig. 4