(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 761 293**

(51) Int. CI.:

***C08F 210/16*** (2006.01)
***C08L 23/08*** (2006.01)
***C08J 5/18*** (2006.01)
***C08F 2/06*** (2006.01)
***C08J 3/20*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2012 E 17157437 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3205676**

(54) Título: **Proceso para producir copolímeros de etileno/alfa-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos**

(30) Prioridad:

**28.03.2011 US 201161468467 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**19.05.2020**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**EFFLER, LAWRENCE, J.;**
**KARJALA, TERESA, P.;**
**DEMIRORS, MEHMET;**
**SAVARGAONKAR, NILESH, R.;**
**BENSASON, SELIM y**
**ZHOU, ZHE**

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

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

Proceso para producir copolímeros de etileno/α-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos

**Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a un proceso para producir copolímeros de etileno/α-olefina con resistencia en estado fundido mejorada y artículos de los mismos.

**Antecedentes de la invención**

Los copolímeros a base de etileno con resistencia en estado fundido mejorada son útiles en una variedad de aplicaciones, tales como las que requieren resistencia de la película durante la termo-conformación o para incrementar las velocidades de producción en el procesamiento. La resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/α-olefina se puede mejorar mediante una ligera reticulación del copolímero de etileno/α-olefina utilizando agentes reticulantes tales como peróxidos, agentes de acoplamiento de azida y de silano. De forma alternativa, la resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/α-olefina se puede mejorar a través del tratamiento con oxígeno (tailoring) de la resina. O de forma alternativa, la resistencia en estado fundido de dichos copolímeros de etileno/α-olefina se puede mejorar a través de la incorporación de ramificaciones de cadena larga en la cadena principal del copolímero. Cada uno de estos métodos tiende a aumentar los costes de la producción de copolímeros.

Se describen copolímeros de etileno en los documentos WO 02/074817, WO 2011/019563, US 6,114,457 y WO 01/62808.

**Compendio de la invención**

La presente invención proporciona copolímeros de etileno/α-olefina, mezclas de los mismos y películas elaboradas a partir de los mismos.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/α-olefina que comprende: unidades derivadas de etileno; y unidades derivadas de al menos una α-olefina; en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice ($I_2$) del flujo de fusión en el intervalo de 0,05 a 50 dg/min; un Mw/Mn de 3 a 5; de 300 a 350 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono en el copolímero de etileno/α-olefina.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/α-olefina y un proceso para producir un copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que el copolímero de etileno/α-olefina tiene una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona además una mezcla que comprende el copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores y un segundo polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros sintéticos y naturales.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores excepto que el segundo polímero es LDPE.

En otra realización alternativa, la presente invención proporciona una película que comprende el copolímero de etileno/α-olefina o la mezcla de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/α-olefina, un proceso para producir un copolímero de etileno/α-olefina, una mezcla y una película de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que los copolímeros de etileno/α-olefina con resistencia en estado fundido mejorada tienen una densidad de al menos 0,915 g/cc.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona un copolímero de etileno/α-olefina, un proceso para producir un copolímero de etileno/α-olefina, una mezcla y una película de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores, excepto que dicha una o más α-olefinas se seleccionan del grupo que consiste en α-olefinas $C_3$ a $C_{20}$.

**Breve descripción de los dibujos**

Con la finalidad de ilustrar la invención, se muestra en los dibujos una forma que es a modo de ejemplo; se entiende, sin embargo, que esta invención no está limitada a las precisas disposiciones e ilustraciones que se muestran.

La Fig. 1 es un gráfico que ilustra la resistencia media en estado fundido en cN frente a la cantidad de unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono, e incluye puntos de datos en forma de rombos para cada uno de los Ejemplos de la Invención 1, 2 y 3 y Ejemplos Comparativos 1 y 2, en donde el Ejemplo Comparativo

1 se muestra mediante el rombo negro, el Ejemplo Comparativo 2 mediante el rombo hueco, el Ejemplo de la Invención 1 mediante el cuadrado negro pequeño, el Ejemplo de la Invención 2 mediante el cuadrado hueco y el Ejemplo de la Invención 3 mediante el cuadrado negro grande.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención proporciona un copolímero de etileno/α-olefina, un proceso para producir un copolímero de etileno/α-olefina, una mezcla que comprende un copolímero de etileno/α-olefina, y películas elaboradas a partir de dichos copolímeros o mezclas.

El copolímero de etileno/α-olefina de acuerdo con la presente invención comprende: unidades derivadas de etileno; y unidades derivadas de al menos una α-olefina; en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice ($I_2$) del flujo de fusión en el intervalo de 0,05 a 50 dg/min; un Mw/Mn de 3 a 5; y de 300 a 350 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono en el copolímero de etileno/α-olefina.

Todos los valores individuales y sub-intervalos de 0,90 a 0,94 g/cc de la densidad se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, la densidad del copolímero de etileno/α-olefina puede ser desde un límite inferior de 0,90, 0,91, 0,92 o 0,93 g/cc hasta un límite superior de 0,91, 0,92, 0,93 o 0,94 g/cc. Por ejemplo, la densidad del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc, o de forma alternativa, la densidad del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,91 a 0,93 g/cc, o de forma alternativa, la densidad del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,91 a 0,92 g/cc.

Todos los valores individuales y sub-intervalos de 0,05 a 50 g/10 min del índice ($I_2$) de flujo de fusión se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento; por ejemplo, el índice ($I_2$) de flujo de fusión del copolímero de etileno/α-olefina puede ser desde un límite inferior de 0,05, 0,1, 5, 15, 25, 35 o 45 g/10 min hasta un límite superior de 0,1, 0,5, 10, 20, 30, 40 o 50 g/10 min. Por ejemplo, el índice ($I_2$) de flujo de fusión del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,05 a 50 g/10 min, o de forma alternativa, el índice ($I_2$) de flujo de fusión del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,5 a 10 g/10 min, o de forma alternativa, el índice ($I_2$) de flujo de fusión del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 0,75 a 3 g/10 min.

Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 3 hasta 5 Mw/Mn se incluyen y se describen en el presente documento; por ejemplo, el Mw/Mn del copolímero de etileno/α-olefina puede ser desde un límite inferior de 3, 3,5, 4 o 4,5 hasta un límite superior de 3,5, 4, 4,5 o 5. Por ejemplo, el Mw/Mn del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 3 a 5, o de forma alternativa, el Mw/Mn del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 3,5 a 4,5, o de forma alternativa, el Mw/Mn del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 3,7 a 4,4.

Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 300 hasta 350 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono en el copolímero de etileno/α-olefina se incluyen y se describen en el presente documento.

Por ejemplo, el contenido de insaturación vinílica del copolímero de etileno/α-olefina puede ser desde un límite inferior de 325 a 350 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono, o de forma alternativa, el contenido de insaturación vinílica del copolímero de etileno/α-olefina puede estar en el intervalo de 330 a 350 insaturaciones vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono.

En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para producir un copolímero de etileno/α-olefina de la invención que comprende las etapas de: (1) polimerizar etileno y una o más α-olefinas en un reactor de polimerización; (2) producir de este modo un copolímero de etileno/α-olefina que tenga de 300 a 350 unidades de insaturación vinílicas por cada 1.000.000 de átomos de carbono, una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice ($I_2$) de flujo de fusión en el intervalo de 0,05 a 50 dg/min; y un Mw/Mn de 3 a 5.

En algunas realizaciones del proceso de la invención, la etapa de polimerización tiene lugar en presencia de un nivel de hidrógeno de un porcentaje molar de 0,01 a 0,04. Todos los valores y sub-intervalos del porcentaje molar de hidrógeno de 0,01 a 0,04 se incluyen y se describen en el presente documento; por ejemplo, el porcentaje molar de hidrógeno en el reactor de polimerización puede ser desde un límite inferior de porcentaje molar de 0,01, 0,015, 0,02 o 0,025 hasta un límite superior de porcentaje molar de 0,015, 0,02, 0,025 o 0,03. Por ejemplo, el contenido de hidrógeno del reactor puede estar en el intervalo de porcentaje molar de 0,01 a 0,04, o de forma alternativa, el contenido de hidrógeno del reactor puede estar en el intervalo de porcentaje molar de 0,02 a 0,03.

En algunas realizaciones, la etapa de polimerización tiene lugar a una temperatura de 205 a 240ºC. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde 205 hasta 240ºC se incluyen y se describen en el presente documento; por ejemplo, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura desde un límite inferior de 205, 210, 215, 220, 225, 230 o 235ºC, hasta un límite superior de 210, 215, 220, 225, 230, 235 o 240ºC. Por ejemplo, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura en el intervalo de 205 a 240ºC, o de forma alternativa, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura de 205 a 230ºC, o de forma alternativa, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura en el intervalo de 205 a 220ºC, o de forma alternativa, la etapa de polimerización puede ser a una temperatura en el intervalo de 205 a 215ºC.

En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/α-olefina de la invención tiene una resistencia en estado fundido mejorada en al menos 10% en relación a un copolímero de etileno/α-olefina que tenga sustancialmente el mismo contenido de etileno/α-olefina e $I_2$ del copolímero de etileno/α-olefina con resistencia en estado fundido mejorada, pero producido a una temperatura en el intervalo de menos de 205ºC y que tiene menos de 300 unidades de insaturación vinílica por cada 1.000.000 de átomos de carbono. Todos los valores individuales y sub-intervalos desde al menos el 10% de mejora en la resistencia en estado fundido, se incluyen y se describen en el presente documento. Por ejemplo, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina con resistencia en estado fundido mejorada, producido mediante el proceso de la invención, en relación al producido a partir de un proceso que no es de la invención, puede ser de al menos 10%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 11%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 12%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 13%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 14%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 15%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 17%, o de forma alternativa, la mejora en la resistencia en estado fundido del copolímero de etileno/α-olefina puede ser de al menos 19%.

Se puede emplear cualquier proceso de polimerización convencional en el proceso de la invención. Entre dichos procesos de polimerización convencionales se incluyen, pero sin limitarse a, un proceso de polimerización en solución, un proceso de polimerización en fase gaseosa, un proceso de polimerización en fase de suspensión y combinaciones de los mismos, utilizando uno o más reactores convencionales p. ej., reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores en fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos.

El proceso de la invención puede, por ejemplo, utilizar un proceso de polimerización en fase de solución que utiliza uno o más reactores de bucle, reactores isotérmicos y combinaciones de los mismos.

En general, el proceso de la invención puede utilizar un proceso de polimerización en fase de solución que tenga lugar en uno o más reactores bien agitados, tales como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos a una temperatura en el intervalo de al menos 205ºC, por ejemplo, de 205ºC a 300ºC, y a presiones en el intervalo de 300 a 1000 psi; por ejemplo, de 400 a 750 psi. El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de solución está, habitualmente, en el intervalo de 2 a 30 minutos; por ejemplo, de 10 a 20 minutos. Se alimentan de forma continua etileno, disolvente, una composición de catalizador de múltiples componentes y opcionalmente uno o más comonómeros en el reactor. Ejemplos de composiciones de catalizador de múltiples componentes en estas realizaciones incluyen, por ejemplo, catalizadores de Ziegler-Natta, tal como se describe en el presente documento. Ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, isoparafinas. Por ejemplo, dichos disolventes se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante del copolímero de etileno/α-olefina de la invención y el disolvente se retira a continuación del reactor, y el copolímero de etileno/α-olefina de la invención se aísla. El disolvente se recupera habitualmente mediante una unidad de recuperación de disolvente, es decir, intercambiadores de calor y un tambor separador de líquido-vapor, y a continuación se recicla para hacerlo regresar al sistema de polimerización.

Una temperatura de reactor más elevada es un requisito de la presente invención, y es importante a la hora de producir el contenido de insaturación vinílica de la invención. Las temperaturas del reactor de al menos 205ºC produjeron un producto con 300 insaturaciones vinílicas por cada un millón de átomos de carbono y con al menos un incremento del 10% en la resistencia en estado fundido, en comparación con copolímeros producidos a temperaturas por debajo de 205ºC, a la vez que se mantiene la conversión de etileno, en comparación con temperaturas de reacción por debajo de 205ºC.

En una realización en particular del proceso de la invención, la etapa de polimerización se lleva a cabo en un reactor en disolución de etapa única.

En una realización, el proceso de la invención puede llevarse a cabo utilizando una composición de catalizador de múltiples componentes, tal como se describe en el presente documento, apropiada para la (co)polimerización de etileno y uno o más comonómeros de α-olefina, p. ej. 1-octeno, mediante un proceso de polimerización en fase de solución en un reactor de bucle de acuerdo con el siguiente procedimiento. Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico, por ejemplo ISOPAR E) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. Se suministra hidrógeno en un grado de alta pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero del reactor (etileno) es presurizada mediante un compresor mecánico hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, p. ej., 750 psig). La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) es presurizada mediante una bomba de desplazamiento mecánico positivo hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, p. ej. 750 psig. Los componentes de catalizador individuales se diluyen por lotes manualmente hasta las concentraciones de componente especificadas, con disolvente purificado (ISOPAR E), y son presurizados hasta una presión que está por encima de la presión de reacción, p. ej., 750 psig. Todos los flujos de alimentación de la reacción se miden con

medidores de flujo másico y se controlan de forma independiente con sistemas automatizados de control de válvulas por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continuo puede consistir en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones del nuevo disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno y componente de catalizador. Se controla la temperatura de la alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno para que esté entre 5ºC a 50ºC, y habitualmente 40ºC, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de comonómero nuevo al reactor de polimerización es alineada para añadir comonómero al disolvente de reciclaje. La nueva corriente de alimentación total al reactor de polimerización es inyectada en el reactor en, por ejemplo, dos ubicaciones con aproximadamente volúmenes de reactor iguales entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla habitualmente con cada inyector, por ejemplo, recibiendo la mitad del flujo másico de la nueva alimentación total. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través, por ejemplo, de un dispositivo de entrada de inyección diseñado especialmente y se combinan en forma de una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de la inyección en el reactor. La alimentación del componente de procatalizador se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor objetivo específico. El componente de cocatalizador se alimenta en base a proporciones molares específicas calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente a continuación de cada ubicación de inyección nueva (ya sea de alimentación o del catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con los contenidos de reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estáticos tales como los elementos de mezcla estáticos de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico, a un valor objetivo de temperatura específico. La circulación alrededor del bucle del reactor se puede proporcionar mediante una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) sale del bucle del reactor y se introduce en una zona donde se pone en contacto con un agente de desactivación y un limpiador de ácido (habitualmente estearato de calcio y el agua de hidratación que le acompaña) para detener la reacción y limpiar el ácido clorhídrico. Además, se pueden añadir diversos aditivos en este punto, tales como antioxidantes. La corriente pasa entonces a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos, tales como elementos de mezcla estáticos de Kenics, para dispersar de manera uniforme el agente de inactivación del catalizador y los aditivos.

Tras la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero en estado fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. La corriente pasa a continuación a través de una válvula de control de reducción de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor en un valor objetivo específico. La corriente se introduce a continuación en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas, en el que el polímero se retira del disolvente, hidrógeno, y del comonómero y monómero sin reaccionar. Se retiran las impurezas de la fracción reciclada antes de introducirse nuevamente en el reactor. La masa fundida del polímero separado y desvolatilizado se bombea, por ejemplo, a través de una boquilla especialmente diseñada para la granulación bajo el agua, se corta en forma de granulados sólidos, se seca, y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, los granulados sólidos de polímero se transfieren a dispositivos de almacenamiento.

Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización pueden ser recicladas o destruidas. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla de nuevo hacia el reactor tras hacerlo pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede contener aún co-monómero sin reaccionar en cuanto que está fortificado con co-monómero nuevo antes de su re-introducción hacia el reactor. Este disolvente reciclado puede contener todavía algo de hidrógeno que se fortifica a continuación con hidrógeno nuevo.

En una realización, el proceso de la invención se puede llevar a cabo utilizando un sistema de catalizador de múltiples componentes, tal como se ha descrito en el presente documento, adecuado para la (co)polimerización de etileno y uno o más comonómeros de α-olefina, p. ej. 1-octeno, mediante un proceso de polimerización en fase de disolución en dos reactores esféricos adiabáticos, unidos entre sí en serie de acuerdo con el siguiente procedimiento. El monómero de etileno, comonómero de 1-octeno e hidrógeno se combinan con un disolvente, p. ej., un disolvente isoparafínico tal como ISOPAR E. Se retiran las impurezas tales como agua, dióxido de carbono, compuestos sulfurosos de las corrientes de alimentación, y dichas corrientes de alimentación se enfrían a una temperatura en el intervalo de 5ºC a 60ºC, por ejemplo, aproximadamente 13ºC, antes introducirse en el reactor. La mayoría, aproximadamente de 85 a 90 por ciento, de la reacción puede tener lugar en el primer reactor esférico. La mezcla se puede lograr haciendo circular la solución de polímero/procatalizador/cocatalizador/disolvente/etileno/co-monómero/hidrógeno con uno o más agitadores equipados con paletas mezcladoras. La alimentación (etileno/comonómero/disolvente/hidrógeno) puede, por ejemplo, introducirse en el reactor desde la parte inferior y el procatalizador/cocatalizador puede, por ejemplo, introducirse en el reactor separado de la alimentación y también desde la parte inferior. La temperatura del primer reactor está en el intervalo de 205ºC a 240ºC, por ejemplo, aproximadamente 175ºC, y la presión del reactor está en el intervalo de 400 psi a 1000 psi, por ejemplo, aproximadamente 500 psi. La temperatura del segundo reactor, en serie con el primero, aumenta a una temperatura en el intervalo de 205ºC a 240ºC, por ejemplo, aproximadamente 202ºC, produciéndose aproximadamente del 10 al

15 por ciento de la reacción restante, y no se añaden ningún catalizador o monómeros adicionales. La relación molar de la alimentación del procatalizador/co-catalizador de Al/Ti se establece en un valor en el intervalo de 0,5:1 a 3:1. El tiempo de residencia medio en el reactor está en el intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, aproximadamente 8 minutos por reactor esférico antes del reactor de pos-terminación mediante un fluido específicamente diseñado para esa finalidad. Después de que la solución polimérica deja el reactor, el disolvente con monómero de etileno no convertido y comonómero de 1-octeno puede retirarse de la solución polimérica mediante un sistema de desvolatilizador de dos etapas, y a continuación reciclarse. Las impurezas pueden se pueden retirar de la corriente reciclada antes de introducirse nuevamente en el reactor. La masa fundida del polímero, por ejemplo, se puede bombear a través de una boquilla especialmente diseñada para la granulación bajo el agua. Los granulados se transfieren a tamices de clasificación para retirar las partículas sobredimensionadas e infra-dimensionadas. Los granulados finalizados se transfieren a continuación a dispositivos de almacenamiento.

En algunas realizaciones del proceso de la invención, un antioxidante primario se añade a continuación al producto del reactor de polimerización después de que dicho producto se retire del reactor y antes de que el producto se caliente mediante calentadores post-reactor. Entre los ejemplos de antioxidantes primarios adecuados para su uso en las realizaciones del proceso de la invención se incluyen compuestos fenólicos impedidos (p. ej., IRGANOX 1010, disponible en BASF).

Algunas realizaciones del proceso de la invención incluyen además añadir un antioxidante secundario al post-reactor. Entre los ejemplos de antioxidantes secundarios apropiados para su uso en las realizaciones del proceso de la invención se incluyen fosfitos (p. ej., IRGAFOS 168, disponible en BASF).

La invención además proporciona un proceso de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una resistencia en estado fundido mejorada en el menos 10% en relación a un copolímero de etileno/α-olefina que tiene sustancialmente el mismo contenido de etileno/α-olefina e $I_2$ del copolímero de etileno/α-olefina, pero producido a una temperatura en el intervalo de menos de 205ºC en presencia de al menos 1,8 veces la cantidad de antioxidante utilizado a la hora de preparar el copolímero de etileno/α-olefina y que tiene menos de 300 unidades de insaturación vinílica por 1.000.000 de átomos de carbono.

Catalizador de Múltiples Componentes

El sistema de catalizador de múltiples componentes incluye una composición de catalizador de Ziegler-Natta que incluye un procatalizador que contiene titanio y magnesio y un cocatalizador. El procatalizador es un catalizador de Ziegler Natta que incluye un compuesto de titanio sobre un soporte de $MgCl_2$. El cocatalizador es trietilaluminio (TEA). El procatalizador puede tener una relación de Ti:Mg entre 1,0:40 y 5,0:40, por ejemplo, 3,0:40. Los componentes de procatalizador y cocatalizador se pueden poner en contacto bien antes de introducirse en el reactor o en el propio reactor. El procatalizador puede, por ejemplo, ser cualquier otro catalizador de Ziegler Natta a base de titanio. La relación molar de Al:Ti del componente de cocatalizador al componente de procatalizador puede ser de 0,5:1 a 10:1, por ejemplo de 3:1.

El sistema de catalizador de múltiples componentes incluye una composición de catalizador de Ziegler Natta que incluye un cocatalizador que contiene titanio y magnesio y un procatalizador. El procatalizador puede, por ejemplo, comprender el producto de reacción de dicloruro de magnesio, un dihaluro de alquilamonio y un alcóxido de titanio. El procatalizador puede comprender el producto de reacción de:

(A) un haluro de magnesio preparado poniendo en contacto:

(1) al menos un componente de magnesio soluble en hidrocarburos representado por medio de la fórmula general R" R' Mg.xAlR'3 en donde cada R" y R' son grupos alquilo;

(2) al menos una fuente de haluro metálico o no metálico bajo condiciones tales que la temperatura de reacción no exceda una temperatura en el intervalo de 20 a 40, por ejemplo, no supere aproximadamente 40ºC; o de forma alternativa, no supere aproximadamente 35ºC;

(B) al menos un compuesto de un metal de transición representado por la fórmula Tm(OR)y Xy-x en donde Tm es un metal de los Grupos IVB, VB, VIB, VIIB o VIII de la Tabla Periódica; R es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, por ejemplo de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono; X es un haluro, e $_y$ y $_x$ son números enteros y su suma es igual a 4, y

(C) una fuente de haluro adicional para proporcionar la relación de X:Mg en exceso deseada; en donde la fuente de haluro adicional puede ser un compuesto de organohaluro de un metal del Grupo IIIA que incluye, por ejemplo, los representados por la fórmula $R'_yMX_z$; en donde M es un metal del Grupo IIIA de la Tabla Periódica de Elementos, por ejemplo aluminio o boro; cada R' es independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, por ejemplo de 1 a 10, o de forma alternativa, de 2 a 8, átomos de carbono; X es un átomo de halógeno, por ejemplo cloro; cada uno de entre $_y$ y $_z$ tiene, independientemente, un valor de 1 a un valor igual a la valencia de M. Entre los compuestos de organohaluro particularmente adecuados se incluyen, por ejemplo, dicloruro de etilamonio, sesquicloruro de etilamonio; cloruro de dietilaluminio; dicloruro de isobutilaluminio; cloruro de diisobutilaluminio; dicloruro de octilaluminio; y combinaciones de 2 o más de los

mismos.

Entre los compuestos de metal de transición particularmente adecuados se incluyen, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tricloruro de titanio, tetra(isopropoxi)-titanio, tetrabutoxititanio, dibromuro de dietoxitianio, dicloruro de dibutoxititanio, tetrafenoxititanio, óxido de tri-isopropoxi vanadio, tetra-n-propóxido de circonio, mezclas de los mismos y similares.

Otros compuestos de titanio adecuados que se pueden emplear como componente de metal de transición en el presente documento incluyen al menos un compuesto de titanio representado por la fórmula Ti(OR)x X4-x en donde cada R es, independientemente, un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, o de forma alternativa, de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono; X es un halógeno y x tiene un valor de cero a 4.

Los componentes de procatalizador anteriores se combinan en proporciones suficientes para proporcionar relaciones atómicas tal como se ha mencionado anteriormente.

El producto de reacción pro-catalítico anterior se prepara en presencia de un diluyente inerte. Las concentraciones de los componentes de catalizador son tales que cuando se combinan los componentes esenciales del producto de reacción catalítico, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1,0 molar (moles/litro) con respecto al magnesio. Entre los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados se incluyen, pero sin limitarse a, etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tales como queroseno y naftas. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados están libres de cualquier compuesto de olefina y de otras impurezas. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados tienen puntos de ebullición en el intervalo de -50ºC a 200ºC. El mezclado de los componentes de procatalizador para proporcionar el producto de reacción catalítico deseado se prepara, de manera ventajosa, bajo atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de 10ºC a 50ºC; por ejemplo, de 20ºC a 40ºC, siempre y cuando el soporte de haluro de magnesio se prepare de tal manera que la temperatura de reacción no exceda los 35ºC. En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles de hidrocarburo de los componentes insolubles de hidrocarburo del producto de reacción.

La composición de procatalizador se utiliza como un componente de una composición de catalizador de Ziegler Natta, en combinación con un cocatalizador. El cocatalizador se emplea en una relación molar basada en el titanio en el procatalizador de 1:1 a 100:1; por ejemplo, en una relación 0 molar en el intervalo de 0,5:1 a 3:1.

En una realización alternativa, la presente invención además proporciona un copolímero de etileno/α-olefina producido de acuerdo con cualquiera de los procesos anteriores de la invención.

El copolímero de etileno/α-olefina de la invención puede comprender de 10 a 50 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. Todos los valores individuales y sub-intervalos de 10 a 50 por ciento en peso están incluidos y se describen en el presente documento; por ejemplo, el copolímero de etileno/α-olefina de la invención puede estar de un límite inferior de 10, 20, 30 o 40 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina, a un límite superior de 20, 30, 40 o 50 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina. Por ejemplo, el porcentaje en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina en el copolímero de etileno/α-olefina de la invención puede estar en el intervalo de 10 a 50, o de forma alternativa, el porcentaje en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina en el copolímero de etileno/α-olefina de la invención puede estar en el intervalo de 20 a 40, o de forma alternativa, el porcentaje en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de α-olefina en el copolímero de etileno/α-olefina de la invención puede estar en el intervalo de 30 a 40.

Los comonómeros de α-olefina habitualmente no tienen más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de α-olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos de comonómeros de α-olefina se incluyen, pero sin limitarse a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. Dicho uno o más comonómeros de α-olefina pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o de forma alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

El copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN. Todos los valores individuales y sub-intervalos de al menos 3,0 cN se incluyen en el presente documento y se describen en el presente documento. Por ejemplo, el copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN, o de forma alternativa, el copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,05 cN, o de forma alternativa, el copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,08 cN, o de forma alternativa, el copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,1 cN, o de forma alternativa, el copolímero de etileno/α-olefina puede tener una resistencia en estado fundido de al menos 3,12 cN.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una mezcla que comprende el copolímero de

etileno/α-olefina producido de acuerdo con el proceso de la invención y al menos un segundo polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros sintéticos y naturales. Entre los ejemplos de polímeros sintéticos útiles en la mezcla de la invención se incluye el polietileno de baja densidad. Dicha composición de polietileno de baja densidad puede tener una densidad en el intervalo de 0,91 g/cm$^3$ a 0,94 g/cm$^3$; por ejemplo, de 0,915 g/cm$^3$ a 0,935 g/cm$^3$, y un índice ($I_2$) del flujo de fusión en el intervalo de 0,1 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,2 a 2g/10 minutos. La mezcla puede tener una densidad en el intervalo de 0,91 g/cm$^3$ a 0,94 g/cm$^3$; por ejemplo, de 0,915 g/cm$^3$ a 0,935 g/cm$^3$, y un índice ($I_2$) del flujo de fusión en el intervalo de 0,05 a 5 g/10 minutos; por ejemplo, de 0,1 a 2 g/10 minutos.

El copolímero de etileno/alfa-olefina de la invención puede mezclarse con uno o más aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes tecnológicos, estabilizadores UV, y combinaciones de los mismos. La mezcla de copolímero de etileno/α-olefina de la invención con uno o más aditivos puede contener cualquier cantidad de aditivos. La mezcla del copolímero de etileno/α-olefina de la invención y uno o más aditivos puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, en base al peso del copolímero de etileno/α-olefina de la invención y dicho uno o más aditivos.

Aplicación de Película

En aplicación, el copolímero de etileno/α-olefina o la mezcla del mismo con uno o más de otros polímeros, por ejemplo LDPE, realizado mediante el proceso de la invención, puede utilizarse para la fabricación de películas. Dichas películas pueden incluir, pero no se limitan a, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de agrupamiento, películas estirables moldeadas, películas para ensilaje, películas de protección estirables, sellantes, películas para bolsas de fondo plano, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas posteriores para pañales. Pueden emplearse diferentes métodos para la fabricación de dichas películas. Entre las técnicas de conversión adecuadas se incluyen, pero no se limitan a, procesos de película soplada, procesos de película moldeada, procesos de rama tensora, proceso de burbuja doble, tal como el proceso de llenado y sellado de forma vertical u horizontal, parcialmente reticulado o no reticulado. Dichas técnicas son bien conocidas en general. En una realización, la técnica de conversión incluye, pero no se limita a, el proceso de película soplada.

Las películas de acuerdo con la presente invención pueden incluir al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una película de monocapa en una película multicapa preparada mediante procesos de revestimiento por moldeo, soplado, calandrado o extrusión. El copolímero de etileno/α-olefina de la invención o una mezcla del mismo con uno o más polímeros diferentes, por ejemplo LDPE, se puede utilizar en una variedad de películas, entre las que se incluyen, pero sin limitarse a, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de agrupamiento, películas estirables moldeadas, películas para ensilaje, películas de protección de estiramiento, sellantes, películas para bolsas de fondo plano, películas de revestimiento, películas orientadas en la dirección de la máquina y láminas posteriores para pañales.

**Ejemplos**

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención.

Preparación de los Ejemplos 1 y 2 de la Invención y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Todas las materias primas (etileno, 1-octeno) y el disolvente de proceso (un disolvente isoparafínico bajo el nombre comercial de ISOPAR E, que se encuentra comercialmente disponible en ExxonMobil Corporation) se purificaron con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. Se suministró hidrógeno en cilindros presurizados en una forma de calidad de alta pureza y no se purificó adicionalmente. La corriente de alimentación (etileno) de monómero al reactor se presurizó mediante un compresor mecánico hasta una presión que estuviera por encima de la presión de reacción, por ejemplo, de 750 psig. La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno) fue presurizada mediante una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que estuviera por encima de la presión de reacción, por ejemplo, 750 psig. Los componentes de catalizador individuales se diluyeron por lotes manualmente hasta concentraciones de componentes específicas con un disolvente purificado (ISOPAR E) y se presurizaron hasta una presión que se encontraba por encima de la presión de reacción, p. ej., 750 psig. El catalizador utilizado a la hora de preparar los Ejemplos de la Invención y Comparativos fue un catalizador de Ziegler-Natta que tiene una relación molar de Ti a Mg de 3 a 40 (indicada en la Tabla 1 como ZN-1). El co-catalizador era trietilaluminio (TEA). Se utilizaron las mismas composiciones de catalizador y cocatalizador a la hora de preparar cada uno de los Ejemplos de la invención y Comparativos. Todos los flujos de la alimentación de reacción se midieron con medidores de flujo másico y se controlaron de forma independiente con sistemas automatizados de control de válvulas por ordenador.

El reactor continuo de polimerización en disolución consiste en un bucle lleno de líquido, no adiabático, isotermo, circulante. Es posible llevar a cabo el control independiente de todas las alimentaciones de disolvente nuevo, monómero, comonómero, hidrógeno y componentes de catalizador. La temperatura de la alimentación combinada

de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno se controla para estar en cualquier punto entre 5ºC y 50ºC y habitualmente 40ºC, haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación de comonómero al reactor de polimerización se alinea para añadir comonómero al disolvente de reciclaje. La corriente de alimentación nueva total al reactor de polimerización se inyecta al reactor en dos ubicaciones con aproximadamente unos volúmenes iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. La alimentación nueva se controla habitualmente con cada mitad receptora del inyector del flujo másico total de alimentación nueva. Los componentes de catalizador se inyectan en el reactor de polimerización a través de un dispositivo de entrada de inyección especialmente diseñado y se combinan en forma de una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de la inyección al reactor. El componente de cocatalizador se alimenta en base a relaciones molares específicas calculadas con respecto al componente de procatalizador. Inmediatamente después de cada ubicación de inyección nueva (ya sea de alimentación o de catalizador), se mezclan las corrientes de alimentación con los contenidos del reactor de polimerización circulantes con elementos de mezcla estática de Kenics. Los contenidos del reactor se hacen circular de forma continua a través de intercambiadores de calor responsables de la retirada de gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado de refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a una temperatura específica. La circulación alrededor del bucle del reactor se proporciona mediante una bomba de tornillo. El efluente procedente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador y polímero fundido) sale del bucle del reactor y se introduce en una zona donde entra en contacto con un agente de desactivación y un limpiador (habitualmente estearato de calcio y el agua de hidratación que lo acompaña) para detener la reacción y limpiar el cloruro de hidrógeno. Además, se pueden añadir diversos aditivos tales como anti-oxidantes en este punto. La corriente a continuación pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estática de Kenics para dispersar de manera uniforme los aditivos y el agente de inactivación del catalizador.

Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes de catalizador, y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en la preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de punto de ebullición más bajo. La corriente pasa entonces a través de una válvula de control de reducción de la presión (responsable del mantenimiento de la presión del reactor en un valor objetivo especificado). La corriente se introduce a continuación en un sistema de desvolatilización y separación de dos etapas donde el polímero se retira del disolvente, hidrógeno, y monómero y comonómero sin reaccionar. Las impurezas se retiran de la corriente reciclada antes de introducirse nuevamente en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de una boquilla especialmente diseñada para la granulación bajo el agua, se corta en forma de granulados sólidos uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Tras la validación de las propiedades iniciales del polímero, los granulados de polímero sólidos se transfieren a dispositivos de almacenamiento.

Las partes retiradas en la etapa de desvolatilización se pueden reciclar o destruir. Por ejemplo, la mayoría del disolvente se recicla de regreso al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. El disolvente reciclado puede todavía tener co-monómero sin reaccionar en el mismo que se fortifica con co-monómero nuevo antes de su re-introducción en el reactor. El disolvente reciclado todavía puede tener parte de hidrógeno que se fortifica a continuación con hidrógeno nuevo.

La Tabla 1 resume las condiciones para la polimerización de los Ejemplos de la Invención y Comparativos. Los antioxidantes utilizados en los Ejemplos de Invención 1-2 y los Ejemplos Comparativos 1-2 se indican en la Tabla 1.

**Tabla 1**

| | **Ejemplo Comparativo 1** | **Ejemplo Comparativo 2** | **Ejemplo de la invención 1** | **Ejemplo de la invención 2** |
|---|---|---|---|---|
| **Condiciones del reactor** | | | | |
| Catalizador | ZN-1 | ZN-1 | ZN-1 | ZN-1 |
| Co-catalizador | TEA | TEA | TEA | TEA |
| A1/Ti | 1,5 | 3 | 3 | 3 |
| Conversión de etileno | 93,6 | 93,2 | 93,2 | 93,1 |
| Tipo de comonómero | 1-Octeno | 1-Octeno | 1-Octeno | 1-Octeno |
| Concentración (% en peso) del polímero del reactor | 2,3 | 21,8 | 21,9 | 21,8 |
| Temperatura del reactor ºC | 175 | 193 | 210 | 210 |
| Presión del reactor, psi | 725 | 725 | 725 | 725 |
| Nivel de $H_2$, % molar | 0,2220 | 0,0754 | 0,0240 | 0,0243 |
| **Antioxidante añadido post-reactor** | | | | |
| IRGANOX-1010, ppm | 193 | 194 | 193 | 107 |
| IRGANOX-1076, ppm | 259 | 258 | 258 | 120 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| IRGOFAS-168, ppm | 1051 | 1044 | 1047 | 503 |
| IRGOFAS-168 óxido, ppm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| IRGOFAS-168 total, ppm | 1051 | 1044 | 1047 | 503 |

Caracterización de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y los Ejemplos de la Invención 1-3

Las propiedades de los copolímeros de etileno/α-olefina de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y los Ejemplos de la Invención 1-3 se presentan en la Tabla 2 y la Figura 1.

Las densidades de los Ejemplos de la Invención y los Ejemplos Comparativos no difieren de forma sustancial. De igual manera, el índice, $I_2$, del flujo de fusión de cada uno de entre el Ejemplo Comparativo 2 y los Ejemplos de la Invención 1-3 no difieren de forma sustancial. La cantidad de insaturaciones vinílicas por millón de átomos de carbono en el copolímero de etileno/α-olefina del Ejemplo Comparativo 2 es mayor que la del Ejemplo Comparativo 1, pero aún se encuentra fuera del intervalo de insaturación vinílica de la invención. Cada uno de los Ejemplos de la Invención 1 y 2 se produjo a temperaturas de reactor iguales o mayores de 205ºC, y cada uno de los Ejemplos de la Invención 1-2 mostró un aumento de la resistencia en estado fundido de al menos 10% sobre el Ejemplo Comparativo 2. En la Tabla 2 a continuación, se calcula la Mejora de la Resistencia en Estado fundido, % de Cambio, en comparación con la resistencia en estado fundido media del Ejemplo Comparativo 2. El Ejemplo 3 de la Invención fue un copolímero de etileno/α-olefina, producido utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, obtenido de Nova Chemicals bajo el nombre comercial de SCLAIR FP120C.

**TABLA 2**

| | **Ejemplo Comparativo 1** | **Ejemplo Comparativo 2** | **Ejemplo de la invención 1** | **Ejemplo de la invención 2** | **Ejemplo de Referencia 3*** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Propiedades del copolímero de etileno/α-olefina** | | | | | |
| Densidad, g/cc | 0,9190 | 0,9220 | 0,9210 | 0,9220 | 0,9214 |
| $I_2$ a 190ºC, 2,16 kg, g/10min | 1,34 | 0,98 | 0,97 | 1,00 | 0,99 |
| $I_{10}/I_2$ | 6,97 | 7,73 | 8,35 | 8,03 | 7,92 |
| **Análisis de insaturación por RMN con sonda fría** | | | | | |
| Vinileno por millón de átomos de C | 21 | 33 | 50 | 53 | 66 |
| Trisustituto por millón de átomos de C | 6 | 7 | 11 | 14 | 12 |
| Vinilo por millón de átomos de C | 165 | 267 | 342 | 336 | 381 |
| Vinilideno por millón de átomos de C | 41 | 49 | 61 | 61 | 65 |
| Total | 233 | 356 | 464 | 464 | 524 |
| Resistencia media en estado fundido, cN | 2,32 | 2,80 | 3,17 | 3,13 | 3,38 |
| Mejora de la resistencia en estado fundido, % de Cambio ** | -17,2% | -- | 13,0% | 11,7% | 20,6% |
| **Datos de GPC** | | | | | |
| Mn, g/mol | 28.904 | 30.733 | 29.594 | 26.728 | 25.674 |
| Mw, g/mol | 106.811 | 116.819 | 115.493 | 115.004 | 106.033 |
| Mz, g/mol | 265.376 | 326.599 | 333.331 | 338.586 | 310.399 |
| Peso molecular pico, g/mol | 69.459 | 65.856 | 63.449 | 63.308 | 63.792 |
| Mw/Mn | 3,70 | 3,80 | 3,90 | 4,30 | 4,13 |
| Mz/Mw | 2,48 | 2,80 | 2,89 | 2,94 | 2,93 |
| **Información de la viscosidad** | | | | | |
| Viscosidad a 0,1 rad/s | 5.972 | 8.263 | 8.755 | 8.603 | 8.420 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| (V0,1), Pa-s | | | | | |
| Viscosidad a 100 rad/s (V100), Pa-s | 1.579 | 1.659 | 1.549 | 1.549 | 1.585 |
| V0,1/V100 | 3,78 | 4,98 | 5,65 | 5,56 | 5,31 |
| Tan(δ) a 0,1 rad/s (T0,1) | 18,25 | 11,82 | 9,41 | 9,64 | 8,93 |
| Tan(δ) a 100 rad/s (T100) | 1,15 | 1,04 | 1,02 | 1,02 | 1,03 |
| T0,1/T100 | 15,91 | 11,35 | 9,26 | 9,46 | 8,66 |

**Métodos de Ensayo**

Los métodos de ensayo incluyen los siguientes:

Densidad

Se prepararon muestras para las mediciones de densidad de acuerdo con la norma ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 374ºF (190ºC) durante cinco minutos a 10.000 psi (68 MPa). La temperatura se mantuvo a 374ºF (190ºC) durante los cinco minutos, y posteriormente se aumentó la presión a 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos. A esto le siguió un minuto mantenido a 70ºF (21ºC) y 30.000 psi (207 MPa). Se realizaron las mediciones de densidad dentro de una hora de prensado de la muestra utilizando el estándar ASTM D792-08, Método B.

Las muestras para las mediciones de densidad se prepararon de acuerdo con el estándar ASTM D 4703-10.

Índice del flujo de fusión

El índice $I_2$ del flujo de fusión se midió de acuerdo con el estándar ASTM D 1238-10, Condición 190ºC/2,16 kg, y se presenta en gramos eludidos por 10 minutos (g/10min). El $I_{10}$ se midió de acuerdo con el estándar ASTM D 1238, Condición 190ºC/10 kg, y se presenta en g/10min.

Método de RMN $^1$H

Se añadieron 3,26 g de solución madre a 0,133 g de muestra de poliolefina en un tubo de RMN de 10 mm. La solución madre es una mezcla de tetracloroetano-$d_2$ (TCE) y percloroetileno (50:50, peso:peso). La solución se purgó en el tubo con $N_2$ durante 5 minutos para reducir la cantidad de oxígeno. El tubo de muestra tapado se dejó a temperatura ambiente durante la noche para que se produzca el hinchamiento de la muestra de polímero. La muestra se disolvió a 110ºC con agitación. Las muestras estaban libres de aditivos que pudieran contribuir a la insaturación, p. ej., agentes de deslizamiento tales como erucamida. El experimento de RMN $^1$H se realizó en un espectrómetro de Bruker AVANCE 400 MHz equipado con una criosonda de alta temperatura Bruker Dual DUL y a una temperatura de la muestra de 120ºC. Se llevaron a cabo dos experimentos con cada muestra para obtener los resultados, un espectro de control para cuantificar los protones poliméricos totales, y un experimento de presaturación doble, que elimina los picos poliméricos intensos y permite un espectro de alta sensibilidad para la cuantificación de la insaturación. El control se llevó a cabo con pulso ZG, 4 barridos, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64 s, $D_1 = 5*T_1$, donde $T_1$ es el tiempo de relajación longitudinal (o relajación spin-lattice). El experimento de presaturación doble se llevó a cabo con una secuencia de pulso modificado, lc1prf$_2$_zz, TD = 32768, 100 barridos, DS = 4, SWH = 10.000 Hz, AQ = 1,64 s, $D_1$ = 1 s, $D_{13}$ = 13 s, $D_1+D_{13} \geq 5 \bullet T_1$. La secuencia de pulso lc1prf$_2$_zz se muestra en la Tabla 3.

**TABLA 3**

| Relaciones de prosol =<lcnmr> |
|---|
| #incluir <Avance.incl> |
| “d12=20u” |
| “d11=4u” |
| 1 ze |
| D12 p121:f2 |
| 2 30m |
| d13 |
| d12 p19:f1 |
| d1 cw:f1 ph29 cw:f2 ph29 |
| d11 do:f1 do:f2 |
| d12 p11:f1 |
| p1 ph1 |

| |
|---|
| go=2 ph31 |
| 30m mc #0 a 2 F0(zd) |
| Salida |
| ph1=0 2 2 0 1 3 3 1 |
| ph29=0 |
| Ph31=0 2 2 0 1 3 3 1 |

Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC)

Para las mediciones de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), el sistema cromatográfico consistió en un un sistema de Polymer Laboratories Modelo PL-220. La operación de los compartimentos de columna y carrusel se realizó a 140ºC. Se utilizaron tres columnas de Polymer Laboratories 10-*μm* Mixed B con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contenía 200 ppm del antioxidante de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se prepararon agitando ligeramente durante 4 horas a 160ºC. El volumen de inyección utilizado fue de 100 microlitros y el caudal fue de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columna de GPC se realizó con estándares de poliestireno con una distribución estrecha de peso molecular comercializados por Polymer Laboratories. Los pesos moleculares pico del estándar de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno utilizando el método de Williams y Ward:

$$M_{polietileno} = A\,(M_{poliestireno})^B$$

en la que *M* es el peso molecular, *A* tiene un valor de 0,4316 y *B* es igual a 1,0. Los cálculos del peso molecular equivalente a polietileno se realizaron utilizando software Viscotek TriSEC, Versión 3.0 Williams, T., y Ward, I.M., "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **6**, 621 (1968).

Los cálculos del peso molecular medio de Mw y Mn (peso molecular medio peso molecular medio en número para polietileno) se basaron en las siguientes ecuaciones utilizando el método anterior de calibración de polietileno de Williams y Ward. La suma matemática en las ecuaciones se realizó a través de los diferentes fragmentos de elución de la curva de elución de GPC. La polidispersidad de la distribución del peso molecular del polímero se calculó como la relación del Mw sobre Mn (Mw/Mn).

$$\overline{Mw} = \frac{\sum^{i}\left(RI_i * M_{calibración_i}\right)}{\sum^{i} RI_i}$$

$$\overline{Mn} = \frac{\sum^{i} RI_i}{\sum^{i}\left(RI_i \Big/ M_{calibración_i}\right)}$$

Resistencia en estado fundido

Se llevaron a cabo las mediciones de resistencia en estado fundido en un instrumento Gottfert Rheotens 71,97 (Göettfer Inc.; Rock Hill, SC), unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. La muestra fundida (aproximadamente 25 a 30 gramos) se alimentó con un reómetro capilar Göettfert Rheotester 2000, equipado con un ángulo de entrada plano (180 grados) de una longitud de 30 mm, diámetro de 2,0 mm y una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 15. Después de equilibrar las muestras a 190ºC durante 10 minutos, el pistón se hizo funcionar a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s. La temperatura del ensayo estándar fue de 190ºC. La muestra se extrajo de forma uniaxial hasta un conjunto de rodillos de presión con aceleración ubicados 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s$^2$. La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de recogida de los rodillos de presión. Se utilizaron las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia en estado fundido: velocidad del conector = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s$^2$: diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del barril = 12 mm. La resistencia en estado fundido se presentó como fuerza de meseta (cN) antes de la ruptura de la hebra. La resistencia media en estado fundido se determinó ajustando la curva de fuerza (F) frente velocidad (v) a la siguiente expresión:

$$F = D + [(A-D) /(1+(C\bullet v)^{B})]$$

donde: A = resistencia media en estado fundido en cN; B = gradiente de inicio; C = velocidad característica (s/mm); y D = desfase (cN).

Espectroscopia Mecánica Dinámica (DMS)

Las resinas se moldearon por compresión en placas circulares de "3 mm de grosor x 2,54 cm (1 pulgada)" a 177ºC (350 ° F) durante cinco minutos, bajo presión de 1500 psi, al aire. La muestra se sacó entonces de la prensa y se colocó sobre un mostrador para enfriar.

Se realizó un barrido de frecuencia a temperatura constante utilizando un "Sistema de Expansión Reométrica Avanzada (ARES)" de TA Instruments, equipado con placas paralelas de 25 mm (diámetro), bajo una purga de nitrógeno. La muestra se colocó en la placa, y se dejó fundir durante cinco minutos a 190ºC. Las placas se cerraron entonces hasta una separación de "2 mm", se recortó la muestra (se retira la muestra adicional que se extiende más allá de la circunferencia de la placa de "25 mm de diámetro"), y a continuación se inició la prueba. El método tuvo un retraso adicional de cinco minutos incorporado, para permitir el equilibrio de temperatura. Los experimentos se realizaron a 190ºC sobre un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de la deformación fue constante a 10%. Se analizó la respuesta a la tensión en términos de amplitud y fase, a partir de lo cual se calculó el módulo (G') de almacenamiento, módulo (G'') de pérdida, módulo (G*) complejo, viscosidad η* compleja, tan (δ) o tan delta, la viscosidad a 0,1 rad/s (V0,1), la viscosidad a 100 rad/s (V100), y la relación de viscosidad (V0,1/V100).

**REIVINDICACIONES**

1. Un copolímero de etileno/α-olefina que comprende:

unidades derivadas de etileno; y

unidades derivadas de al menos una α-olefina;

en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad en el intervalo de 0,90 a 0,94 g/cc; un índice (I2) de flujo de fusión en el intervalo de 0,05 a 50 dg/min; un Mw/Mn de 3 a 5; y de 300 a 350 insaturaciones vinílicas por 1.000.000 de átomos de carbono en el copolímero de etileno/α-olefina.

2. Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una resistencia en estado fundido de al menos 3,0 cN.

3. Una mezcla que comprende el copolímero de etileno/α-olefina según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un segundo polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros sintéticos y naturales.

4. La mezcla según la reivindicación 3 en donde el segundo polímero es LDPE.

5. Una película que comprende el copolímero de etileno/α-olefina según las reivindicaciones 1 y 2.

6. Una película que comprende la mezcla según una cualquiera de las reivindicaciones 3-4.

7. Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero de etileno/α-olefina tiene una densidad de al menos 0,915 g/cc.

8. Una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho una o más α-olefinas se seleccionan del grupo que consiste en α-olefinas $C_3$ a $C_{20}$.

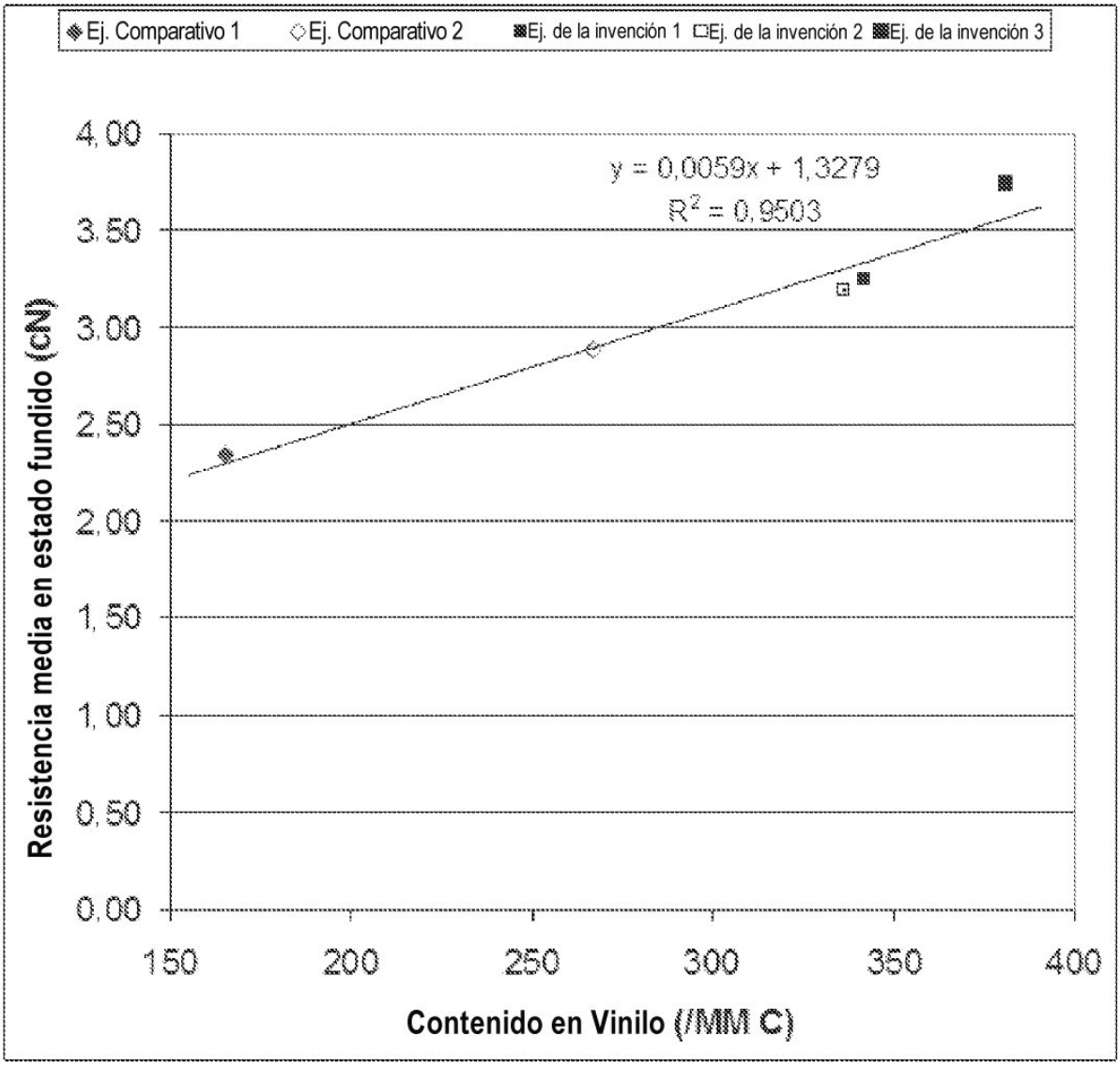

Ej. Comparativo 1
Ej. Comparativo 2
Ej. de la invención 1
Ej. de la invención 2
Ej. de la invención 3
y = 0,0059x + 1,3279
R2 = 0,9503
Resistencia media en estado fundido (cN)
4,00
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
150
200
250
300
350
400
Contenido en Vinilo (/MM C)

FIG. 1