

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 148**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08	(2006.01)
C08F 2/00	(2006.01)
C08F 210/16	(2006.01)
C08F 210/08	(2006.01)
C08F 210/14	(2006.01)
C08F 4/659	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2017 PCT/EP2017/064264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017 WO17216096**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17728237 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3472239**

54 Título: **Polietileno bi- o multimodal con bajo nivel de insaturación**

30 Prioridad:

17.06.2016 EP 16174989

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

15.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GALGALI, GIRISH SURESH

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 799 148 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliétileno bi- o multimodal con bajo nivel de insaturación

5 La presente invención se refiere a un nuevo terpolímero de polietileno bi- o multimodal hecho con un catalizador de metaloceno, que tiene una distribución estrecha de peso molecular y un bajo nivel de insaturación.

10 Los catalizadores de sitio individual tales como metalocenos han recibido amplia atención por su habilidad para hacer polietileno que tiene distribución de peso molecular relativamente estrecha, a excelentes tasas de polimerización.

15 Los polímeros de polietileno (PE) unimodal hechos con tales catalizadores son utilizados usualmente para aplicaciones en película. Los polímeros de PE unimodal tienen por ejemplo buenas propiedades ópticas, como baja nubosidad pero, por ejemplo el proceso de fusión de tales polímeros no es satisfactorio desde el punto de vista de producción y también pueden causar problemas de calidad del producto final.

20 Los polímeros de PE multimodal con dos o más diferentes componentes de polímero son mejores para el proceso pero, por ejemplo la homogenización del producto fundido del PE multimodal puede ser problemática dando como resultado producto final no homogéneo evidenciado, por ejemplo, con elevado contenido de gel del producto final. En otra forma para mejorar la capacidad de procesamiento de un polímero de etileno, mientras se mantiene una distribución estrecha de peso molecular, puede incorporarse dentro del polímero ramificación de cadena larga. Sin embargo, algunas veces las estructuras de ramificación de cadena larga promueven la orientación direccional durante la fabricación, conduciendo a un desbalance en las propiedades mecánicas y reducidas resistencias al impacto y desgarre. La claridad de artículos fabricados, tales como películas sopladas, puede ser también inferior a la óptima, para polímeros de etileno con ramificación de cadena larga, incluso con distribuciones estrechas de peso molecular.

25 Una propiedad adicional, que influye en la calidad del polietileno, y así en la calidad del artículo final, es el nivel de insaturación.

30 Se desea tener bajos niveles de insaturación en el esqueleto del polímero, lo cual a su vez gobierna propiedades como propiedades organolépticas inferiores, deterioro por exposición de largo plazo al clima, etc.

35 A partir del documento EP 1969022 se conocen polietilenos que comprenden un componente de bajo peso molecular (LMW) y un componente de elevado peso molecular (HMW), que se caracterizan por un valor R_v de 0.3 a 2.0. El R_v muestra el nivel de insaturación de un polímero y está definido como se indica abajo:

$$R_v = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilo}] + [\text{vinilideno}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

40 en la que [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado, en vinilo/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis] y [trans] son las concentraciones de grupos vinilideno, vinileno cis y trans en el polímero aislado en cantidad por 1000 átomos de carbono, respectivamente.

45 Así, los polietilenos bimodales del documento EP 1969022 tienen un nivel de insaturación bastante elevado.

Tales polietilenos bimodales son adecuados para ser usados por ejemplo en ceras, lubricantes, adhesivos de termoencolado o aditivos.

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

55 Así, existe una necesidad continua por encontrar polímeros de PE multimodal que tengan una distribución estrecha de peso molecular y un bajo nivel de insaturación.

Resumen de la invención

60 Por ello, el objeto de la presente invención es suministrar un nuevo polietileno bi- o multimodal con una distribución estrecha de peso molecular y un bajo nivel de insaturación.

Por ello, la presente invención está dirigida a polietileno bi- o multimodal, que es un terpolímero de etileno y dos comonómeros diferentes seleccionados de entre alfa olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y que es producido con un catalizador de metaloceno,

5 en el que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal tiene

(a) un MFR₂ de 2.0-5.0 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 2.16 kg),

10 (b) un MWD (Mw/Mn) de 5 o menor

(c) una densidad de 915 a 930 kg/m³ (de acuerdo con ISO 1183)

15 (d) un nivel de insaturación Rv de menos de 0.40 y que está definido como

$$Rv = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilideno}] + [\text{vinilo}] + [\text{cis}] + [\text{trans}] + [\text{tris}]}$$

20 en la que [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilo/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], [trans] y [tris] son las concentraciones de vinilideno, grupos vinileno cis y trans y de grupos vinileno trisustituídos en el polímero aislado en una cantidad por 1000 átomos de carbono, respectivamente, como se detecta por el método de RMN descrito en la parte experimental,

y en la que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal comprende por lo menos

25 (i) un componente (A) de polímero de etileno que tiene un MFR₂ de por lo menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo carga de 2.16 kg) y

30 (ii) un componente (B) de polímero de etileno que tiene un MFR₂ de 0.5 a 10.0 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo carga de 2.16 kg).

En una realización adicional, la invención se refiere con el uso del nuevo terpolímero de polietileno bi- o multimodal en aplicaciones de película, como aplicaciones de película soplada o de película fundida, preferiblemente aplicaciones de película fundida.

35 En todavía otra realización adicional, la invención se refiere con una película soplada o fundida, preferiblemente película fundida, que comprende el nuevo terpolímero de polietileno bi- o multimodal.

Descripción detallada de la invención

40 El término "bi- o multimodal" en el contexto del terpolímero de polietileno bi- o multimodal, indica en esta memoria multimodalidad respecto a la tasa de flujo del producto fundido (MFR) de los componentes (A) y (B) del polímero de etileno, es decir los componentes (A) y (B) del polímero de etileno tienen diferentes valores MFR. El terpolímero multimodal de polietileno puede tener multimodalidad adicional respecto a una o más propiedades adicionales entre los componentes (A) y (B) del polímero de etileno, como se describirá posteriormente.

45 Como ya se mencionó anteriormente, el terpolímero de polietileno es denominado en esta memoria como "bi- o multimodal", dado que el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno han sido producidos bajo diferentes condiciones de polimerización, dando como resultado diferentes tasas de flujo de producto fundido (MFR, por ejemplo MFR₂). Es decir, el polietileno es bi- o multimodal por lo menos respecto a la diferencia en MFR de los dos componentes (A) y (B) de polímero de etileno.

50 El componente (A) de polímero de etileno tiene una MFR₂ de por lo menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min, preferiblemente de 50 a 80 g/10 min y más preferiblemente de 55 a 70 g/10 min.

55 El componente (B) de polímero de etileno tiene una MFR₂ de 0.5 a 10 g/10 min, preferiblemente de 1.0 a 7.0 g/10 min y más preferiblemente de 2.0 a 5.0 g/10 min.

60 Si la MFR₂ de los componentes de polímero de etileno, por ejemplo componente (B), no puede ser medida porque no puede ser aislado de la mezcla de por lo menos componentes de (A) o (B) de polímero de etileno, entonces puede ser calculada (M_{l2} abajo) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer Processing Society, encuentro de la región de Europa/Africa, Gothenburg, Suecia, agosto 19-21 de 1997):

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

De acuerdo con lo dicho por Hagström, en dicha ecuación (eq.3), $a=5.2$ y $b=0.7$ para MFR_2 . Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo componente (A), que tiene mayor MFR. El componente (A) de polímero de etileno puede ser así tomado como el componente 1 y el componente (B) de polímero de etileno como el componente 2. MI_b es la MFR_2 del polietileno final.

La MFR_2 del componente (B) de polímero de etileno (MI_2) puede entonces ser resuelta a partir de la ecuación, cuando la MFR del componente (A) de polímero de etileno (MI_1) y del polietileno (MI_b) final, son conocidas.

Los dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono del polietileno son preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

Adicionalmente a la multimodalidad respecto a, es decir diferencia entre, la MFR de los componentes (A) y (B) del polímero de etileno, el terpolímero de polietileno de la invención puede ser también bi- o multimodal por ejemplo respecto a una o ambas de las otras dos propiedades:

➤ Bi- o multimodalidad con respecto a, es decir diferencia entre, el tipo de comonómero o el(los) contenido(s) de comonómero presente(s) en los componentes (A) y (B) del polímero de etileno, o tanto el tipo como los contenido(s) de comonómeros presentes en los componentes (A) y (B) del polímero de etileno; y/o

➤ la densidad de los componentes (A) y (B) del polímero de etileno.

Preferiblemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal es además bi- o multimodal respecto al tipo de comonómero y/o contenido de comonómero (% molar), preferiblemente en el que el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (A) de polímero de etileno es diferente al comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (B) de polímero de etileno, preferiblemente en el que el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (A) de polímero de etileno es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (B) de polímero de etileno es 1-hexeno.

Preferiblemente, el componente (A) de polímero de etileno tiene menor cantidad (% molar) de comonómero que el componente (B) de polímero de etileno, con lo cual la cantidad de comonómero, preferiblemente de 1-buteno en el componente (A) de polímero de etileno es de 0.1 a 2.5 % molar más preferiblemente de 0.5 a 2.0 % molar.

El contenido de comonómero del componente (A) y (B) puede ser medido, o, dado el caso, y preferiblemente, se produce primero uno de los componentes y después de ello el otro en presencia del producido primero, en un así denominado proceso de varias etapas, luego puede medirse el contenido de comonómero del primer componente producido, por ejemplo componente (A), y puede calcularse el contenido de comonómero del otro componente, por ejemplo componente (B), de acuerdo con la siguiente fórmula:

Contenido de comonómero (% mol) en componente B = (contenido de comonómero (% mol) en el producto final - (fracción de peso del componente A * contenido de comonómero (% mol) en componente A)) / (fracción en peso del componente B)

Más preferiblemente, la totalidad de la cantidad de comonómeros presentes en el terpolímero de polietileno bi- o multimodal es de 1.5 a 8.0 % molar, preferiblemente de 1.6 a 7.0 % molar y más preferiblemente de 1.8 a 5.5 % molar.

Adicionalmente, se prefiere además que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal sea además bi- o multimodal respecto a la diferencia en densidad entre el componente (A) de polímero de etileno y componente (B) de polímero de etileno. Preferiblemente, la densidad del componente (A) de polímero de etileno es mayor, que la densidad del componente (B) de polímero de etileno. más preferiblemente la densidad del componente (A) de polímero de etileno es de 930 a 950, preferiblemente de 935 a 945 kg/m^3 .

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal es preferiblemente un polietileno lineal de alta densidad (LLDPE), lo cual tiene un significado bien conocido. Incluso más preferiblemente, la densidad del terpolímero de polietileno bi- o multimodal es de 915 a 930, preferiblemente de 916 a 928 kg/m^3 .

Adicionalmente, el terpolímero de polietileno puede ser también multimodal respecto a, es decir tener diferencia entre, el peso molecular (promedio ponderado) de los componentes (A) y (B) del polímero de etileno. de multimodalidad de promedio ponderado de peso molecular indica que la forma de la curva de distribución de peso molecular, es decir la apariencia de la gráfica de la fracción de peso del polímero, como una función de su peso molecular, de tal polietileno bi- o multimodal mostrará dos o más máximos o por lo menos estará ensanchada de manera distintiva, en comparación con las curvas de los componentes individuales.

La distribución de peso molecular (MWD, Mw/Mn) del terpolímero de polietileno de la presente invención es 5 o menos, preferiblemente está en un intervalo de 2.0 a 5.0, preferiblemente en un intervalo de 2.2 a 4.8 y más preferiblemente en un intervalo de 2.4 a 4.6.

Preferiblemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal comprende el componente (A) de polímero de etileno en una cantidad de 30 a 70 % en peso, más preferiblemente de 35 a 60 % en peso, y todavía más preferiblemente de 40 a 45 % en peso, y el componente (B) de polímero de etileno en una cantidad de 70 a 30, más preferiblemente de 65 a 40, y todavía más preferiblemente de 60 a 55 % en peso.

Con máxima preferencia, el terpolímero de polietileno consiste en los componentes (A) y (B) del polímero de etileno como los únicos componentes de polímero.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención está definido además por su nivel Rv de insaturación.

El nivel Rv de insaturación del terpolímero de polietileno bi- o multimodal de la presente invención está por debajo de 0.40, preferiblemente por debajo de 0.35 y más preferiblemente por debajo de 0.30.

Rv está definido como

$$Rv = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilideno}] + [\text{vinilo}] + [\text{cis}] + [\text{trans}] + [\text{tris}]}$$

en la que [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilo/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], [trans] y [tris] son la concentración de grupos vinilideno, vinileno cis y trans y grupos de vinileno trisustituídos en el polímero aislado en una cantidad por 1000 átomos de carbono, respectivamente, como se detecta por el método de RMN descrito en la parte experimental.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal puede contener otros componentes de polímero y opcionalmente aditivos y/o materiales de relleno. Se anota en esta memoria que los aditivos pueden estar presentes en el terpolímero de polietileno y/o ser mezclados con el polietileno por ejemplo en un paso de composición para producir una composición de polímero, que comprende el terpolímero de polietileno bi- o multimodal y opcionalmente componentes adicionales de polímero aditivos y/o materiales de relleno.

Los aditivos y materiales de relleno opcionales y las cantidades de ellos que se usan, son convencionales en el campo de las aplicaciones de película. Son ejemplos de tales aditivos, entre otros, antioxidantes, estabilizantes de proceso, estabilizantes contra UV, pigmentos, materiales de relleno, aditivos antiestáticos, agentes antibloqueo, agentes de formación de núcleo así como captadores de ácido.

Se entiende en esta memoria que cualquiera de los aditivos y/o materiales de relleno puede ser añadido opcionalmente en el denominado concentrado, que comprende el(los) respectivo(s) aditivo(s) junto con un polímero vehículo. En tal caso, el polímero vehículo no es calculado sobre los componentes de polímero de la composición de polímero, sino sobre la cantidad del(los) respectivo(s) aditivo(s), con base en la totalidad de la cantidad de la composición de polímero (100 % en peso).

Así, en una realización adicional, la invención se refiere a una composición de polímero que comprende el terpolímero de polietileno bi- o multimodal como se definió anteriormente, y opcionalmente otros componentes de polímero aditivos y/o materiales de relleno.

Preferiblemente la composición de polímero comprende por lo menos 80 % en peso del terpolímero de polietileno basado en la totalidad de la cantidad (100 % en peso) de la composición de polímero y opcionalmente, y preferiblemente, aditivos.

Más preferiblemente, la composición de polímero comprende el terpolímero de polietileno de la presente invención, como los únicos componente(s) poliméricos y preferiblemente aditivos. más preferiblemente, la composición de polímero consiste en el polietileno y aditivo(s).

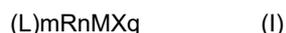
Se anota en esta memoria, que el polietileno puede comprender opcionalmente un componente de prepolímero en una cantidad de hasta 20 % en peso, lo cual tiene un significado bien conocido en la técnica. En tal caso, el componente de prepolímero es calculado en uno de los componentes (A) o (B) de polímero de etileno, preferiblemente en una cantidad del componente (A) de polímero de etileno, basada en la totalidad de la cantidad del terpolímero de polietileno.

El terpolímero de polietileno bi- o multimodal es producido usando un catalizador de metaloceno. Más preferiblemente, los componentes (A) y (B) del polímero de etileno del terpolímero de polietileno son producidos preferiblemente usando un catalizador de metaloceno, término que tiene un significado bien conocido en la técnica. El término "catalizador de metaloceno" indica en esta memoria el compuesto o complejo catalíticamente activo de metaloceno, combinado con un cocatalizador. El compuesto o complejo de metaloceno es denominado en esta memoria también como compuesto (C) organometálico.

El compuesto (C) organometálico comprende un metal (M) de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica (IUPAC 2007) o de un actínido o lantánido.

De acuerdo con la presente invención, el término "un compuesto (C) organometálico" incluye cualquier compuesto de metaloceno de un metal de transición que porta por lo menos un ligando orgánico (coordinación) y exhibe la actividad catalítica sólo o junto con un cocatalizador. Los compuestos de metal de transición son bien conocidos en la técnica y la presente invención cubre compuestos de metales de los grupos 3 a 10, por ejemplo grupos 3 a 7, o 3 a 6, tales como grupos 4 a 6 de la tabla periódica, (IUPAC 2007), así como lantánidos o actínidos.

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



en la que

"M" es un metal (M) de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica (IUPAC 2007),

cada "X" es independientemente un ligando monoaniónico, tal como un ligando σ ,

cada "L" es independientemente un ligando orgánico que coordina al metal "M" de transición,

"R" es un grupo puente que enlaza dichos ligandos (L) orgánicos,

"m" es 1, 2 o 3, preferiblemente 2,

"n" es 0, 1 o 2, preferiblemente 1,

"q" es 1, 2 o 3, preferiblemente 2 y

$m+q$ es igual a la valencia del metal (M) de transición.

"M" es seleccionado preferiblemente de entre el grupo que consiste en zirconio (Zr), hafnio (Hf), o titanio (Ti), más preferiblemente seleccionado de entre el grupo que consiste en zirconio (Zr) y hafnio (Hf).

"X" es preferiblemente un halógeno, con máxima preferencia preferiblemente Cl.

Con máxima preferencia, el compuesto (C) organometálico es un complejo de metaloceno que comprende un compuesto de metal de transición, como se definió anteriormente, que contiene un ligando de ciclopentadienilo, indenilo o fluorenilo como sustituyente "L". Además, los ligandos "L" pueden tener sustituyentes, tales como grupos alquilo, grupos arilo, grupos arilalquilo, grupos alquilarilo, grupos sililo, grupos siloxi, grupos alcoxi u otros grupos con heteroátomo, o similares. Los catalizadores adecuados de metaloceno son conocidos en la técnica y se divulgan, entre otros en los documentos WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

Con máxima preferencia, el catalizador de metaloceno, que significa el complejo catalíticamente activo de metaloceno, como se definió anteriormente, es usado junto con un cocatalizador, que es también conocido como un activador. Los activadores adecuados son compuestos de alquilo metálicos y especialmente compuestos de alquil aluminio conocidos en la técnica. Son activadores especialmente adecuados usados con catalizadores de metaloceno, los oxicompuestos de alquilaluminio, tales como metilalumoxano (MAO), tetraisobutilalumoxano (TIBAO) o hexaisobutilalumoxano (HIBAO).

Más preferiblemente, los componentes (A) y (B) del polímero de etileno del terpolímero de polietileno bi- o multimodal son producidos en presencia del mismo catalizador de metaloceno.

5 El terpolímero de polietileno bi- o multimodal puede ser producido por cualquier proceso adecuado de polimerización conocido en la técnica, que comprende por lo menos una etapa de polimerización, en la que la polimerización es llevada a cabo típicamente en solución, en pasta líquida, a granel o en fase gaseosa. Preferiblemente, el terpolímero de polietileno bi- o multimodal es producido en un proceso de polimerización de varias etapas, que comprende por lo menos dos zonas de polimerización.

10 El componente (A) de polímero de etileno es producido preferiblemente en una primera zona de polimerización y el componente (B) de polímero de etileno es producido preferiblemente en una segunda zona de polimerización. La primera zona de polimerización y la segunda zona de polimerización pueden estar conectadas en cualquier orden, es decir la primera zona de polimerización puede preceder a la segunda zona de polimerización, o la segunda zona de polimerización puede preceder a la primera zona de polimerización o, de modo alternativo, las zonas de polimerización pueden estar conectadas en paralelo. Sin embargo, se prefiere operar las zonas de polimerización en modo de cascada. Las zonas de polimerización pueden operar en pasta líquida, solución o condiciones de fase gaseosa o sus combinaciones.

20 Los procesos adecuados que comprenden etapas de polimerización en cascada en pasta líquida y fase gaseosa son divulgados, entre otros en los documentos WO-A-92/12182 y WO-A-96/18662.

Frecuentemente se prefiere retirar del polímero los reactivos de la etapa precedente de polimerización, antes de introducirlo dentro de la etapa subsiguiente de polimerización. Esto es hecho preferiblemente cuando se transfiere el polímero de una etapa de polimerización a la otra.

25 El catalizador puede ser transferido dentro de la zona de polimerización mediante cualquier medio conocido en la técnica. Por ejemplo, es posible suspender el catalizador en un diluyente y mantenerlo como pasta líquida homogénea, mezclar el catalizador con una mezcla viscosa de grasa y aceite, y alimentar la pasta resultante dentro de la zona de polimerización, o dejar de cantar el catalizador e introducir porciones de lodo de catalizador así obtenido, dentro de la zona de polimerización.

30 La polimerización, preferiblemente del componente (A) de polímero de etileno, en la primera zona de polimerización es conducida preferiblemente en pasta líquida. Luego, se suspenden en el hidrocarburo fluido las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y disperso dentro de las partículas. La pasta líquida es agitada para habilitar la transferencia de reactivos desde el fluido hacia dentro de las partículas.

35 Usualmente, la polimerización tiene lugar en un diluyente inerte, típicamente un diluyente de hidrocarburo tal como metano, etano, propano, n-butano, isobutano, pentanos, hexanos, heptanos, octanos etc., o sus mezclas. Preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos y el diluyente preferido es propano.

40 El contenido de etileno en la fase fluida de la pasta líquida puede ser de 2 a aproximadamente 50 % por mol, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 % por mol y en particular de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 % por mol.

45 La temperatura en la polimerización en pasta líquida es típicamente de 50 a 115°C, preferiblemente de 60 a 110°C y en particular de 70 a 100°C. La presión es de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar.

50 La polimerización en pasta líquida puede ser conducida en cualquier reactor conocido, usado para polimerización en pasta líquida.

Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Especialmente, se prefiere conducir la polimerización en reactor de bucle. En tales reactores la pasta líquida circula con elevada velocidad a lo largo de una tubería cerrada, usando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654, se dan ejemplos.

55 A veces es ventajoso conducir la polimerización en pasta líquida, por encima de la temperatura y presión críticas de la mezcla fluida. Tal operación es descrita en el documento US-A-5391654. En tal operación la temperatura es típicamente de 85 a 110°C, preferiblemente de 90 a 105°C y la presión es de 30 a 150 bar, preferiblemente de 50 a 100 bar.

60 La pasta líquida puede ser retirada del reactor bien sea de manera continua o intermitente. Una vía preferida de retiro intermitente es el uso piernas de sedimentación, en las que se permite que la pasta líquida se concentre, antes de retirar del reactor un lote la pasta líquida concentrada. El retiro continuo es combinado de manera ventajosa con

65

un método adecuado de concentración, como se divulga por ejemplo en los documentos EP-A-1310295 y EP-A-1591460.

5 El hidrógeno puede ser alimentado dentro del reactor para controlar el peso molecular del polímero, como se conoce en la técnica. Además, dentro del reactor se añaden uno o más comonómeros de alfa-olefina, por ejemplo para controlar la densidad del producto de polímero. La cantidad real de tales alimentaciones de hidrógeno y comonómero depende del catalizador que se usa y el índice de fusión deseado (o peso molecular) y densidad (o contenido de comonómero) del polímero resultante. La polimerización del componente (B) de polímero de etileno, en la segunda zona de polimerización es conducida preferiblemente en fase gaseosa, preferiblemente en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de estos. La polimerización en la segunda zona de polimerización es conducida más preferiblemente en un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que el etileno es polimerizado junto con por lo menos un comonómero en presencia de un catalizador de polimerización y, preferiblemente en presencia de la mezcla de reacción de la primera zona de polimerización, que comprende el componente (A) de polímero de etileno en una corriente de gas que se mueve en dirección ascendente. El reactor contiene típicamente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero que están en crecimiento, que contienen el catalizador activo ubicado encima de una malla de fluidización.

20 El lecho de polímero es fluidizado con la ayuda de gas de fluidización que comprende el monómero de olefina, eventual(es) comonómero(s), eventuales agentes de control de crecimiento de cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y eventual gas inerte. El gas de fluidización es introducido dentro de una cámara de entrada en el fondo del reactor. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente puede ser añadido continuamente dentro del gas de fluidización, para compensar pérdidas causadas, entre otras, por la reacción o retiro de producto.

25 El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización tiene que ser mayor que la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, dado que de otro modo no ocurriría fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debería ser inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, dado que de otro modo la totalidad del lecho sería dispersado con el gas de fluidización.

30 Cuando el gas de fluidización entra en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como monómeros y agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto de polímero. Al mismo tiempo, el gas es calentado por el calor de reacción.

35 El gas de fluidización que no ha reaccionado es retirado de la cabeza del reactor y enfriado en un intercambiador de calor, para retirar el calor de reacción. El gas es enfriado a una temperatura que es menor que la del lecho, para prevenir que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura, en la que una parte del mismo condensa. Cuando las gotas de líquido entran a la zona de reacción, se vaporizan.

40 El calor de vaporización contribuye entonces al retiro del calor de reacción. Esta clase de operación es denominada modo condensado, y sus variaciones se divulgan, entre otros, en los documentos WO-A-2007/025640, USA-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación dentro de la corriente de gas reciclado, como se divulga en el documento EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que son condensados por lo menos parcialmente en el enfriador.

45 Luego el gas es comprimido y reciclado dentro de la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada al reactor, se introducen reactivos frescos dentro de la corriente de gas de fluidización, para compensar las pérdidas causadas por la reacción y retiro de producto. En general, es sabido analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes de gas para mantener constante la composición. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador usado en la polimerización.

50 El catalizador puede ser introducido dentro del reactor de diferentes formas, sea de manera continua o intermitente. Cuando el reactor de fase gaseosa es una parte de una cascada de reactores, usualmente el catalizador está disperso dentro de las partículas de polímero de la etapa precedente de polimerización. Las partículas de polímero pueden ser introducidas dentro del reactor de fase gaseosa, como se divulga en los documentos EP-A-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente si el reactor precedente es un reactor de pasta líquida, es ventajoso alimentar la pasta líquida directamente dentro del lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa, como se divulga en los documentos EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

60 El producto polimérico puede ser retirado del reactor de fase gaseosa, sea de manera continua o intermitente. También pueden usarse combinaciones de estos métodos. El retiro continuo es divulgado, entre otros, en el documento WO-A-00/29452. El retiro intermitente es divulgado, entre otros, en los documentos US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

También puede(n) introducirse, si se requiere, en el reactor de fase gaseosa agente(s) antiestático(s), tales como agua, cetonas, aldehídos y alcoholes. El reactor puede incluir también un agitador mecánico para facilitar adicionalmente la mezcla dentro del lecho fluidizado.

5 Típicamente, el reactor de polimerización de lecho fluidizado es operado a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferiblemente de 65 a 90°C. De manera adecuada, la presión es de 10 a 40 bar, preferiblemente de 15 a 30 bar.

10 La polimerización del por lo menos componente (A) de polímero de etileno y componente (B) de polímero de etileno en la primera y segunda zonas de polimerización puede ser precedida por un paso de prepolimerización. El propósito de la prepolimerización es polimerizar una pequeña cantidad de polímero dentro del catalizador a una temperatura baja y/o una concentración de monómero baja. Mediante la prepolimerización es posible mejorar el desempeño del catalizador en la pasta líquida y/o modificar las propiedades del polímero final.

15 El paso de prepolimerización puede ser conducido en pasta líquida o en fase gaseosa. Preferiblemente, la prepolimerización es conducida en pasta líquida, preferiblemente en un reactor de bucle. La prepolimerización es conducida entonces preferiblemente en un diluyente inerte, preferiblemente el diluyente es un hidrocarburo de bajo punto de ebullición que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o una mezcla de tales hidrocarburos.

20 La temperatura en el paso de prepolimerización es típicamente de 0 a 90°C, preferiblemente de 20 a 80°C y más preferiblemente de 40 a 70°C.

25 La presión no es crítica y es típicamente de 1 a 150 bar, preferiblemente de 10 a 100 bar. Preferiblemente, los componentes de catalizador son introducidos todos al paso de prepolimerización. Preferiblemente, el producto de reacción del paso de prepolimerización es introducido luego a la primera zona de polimerización.

También preferiblemente, como se mencionó anteriormente, el componente de prepolímero es calculado respecto a la cantidad del componente (A) de polímero de etileno.

30 Está dentro del conocimiento de una persona experta, adaptar las condiciones de polimerización en cada paso, así como corrientes de alimentación y tiempos de residencia, para obtener el terpolímero de polietileno bi- o multimodal reivindicado.

35 El terpolímero de polietileno bi- o multimodal que comprende por lo menos, y preferiblemente solamente, los componentes (A) y (B) del polímero de etileno obtenido de la segunda zona de polimerización, la cual es preferiblemente un reactor en fase gaseosa como se describió anteriormente, es el sometido a tratamiento convencional después del reactor para retirar, entre otros, los componentes que no reaccionaron.

40 Después de ello, típicamente, el polímero obtenido es extrudido y transformado en pellas. La extrusión puede ser conducida de la manera generalmente conocida en la técnica, preferiblemente en un extrusor de tornillo gemelo. Un ejemplo de extrusores adecuados de tornillo gemelo es un extrusor de tornillo gemelo en corrotación. Aquellos son fabricados, entre otros, por Copernion o Japan Steel Works. Otro ejemplo es un extrusor de tornillo gemelo de rotación contraria. Tales extrusores son fabricados, entre otros, por Kobe Steel y Japan Steel Works. Antes de la extrusión, por lo menos parte de los aditivos mencionados, como se mencionó anteriormente, son preferiblemente mezclados con el polímero. Típicamente los extrusores incluyen una sección de fusión, en la que el polímero es fundido, y una sección de mezcla en la que el producto de polímero fundido es homogenizado. La fusión y homogenización son logradas mediante introducción de energía dentro del polímero. El nivel adecuado de entrada específica de energía (SEI) es de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 kWh/ton de polímero, preferiblemente de 175 a 350 kWh/ton.

50 Película de la invención

55 La película de la invención comprende por lo menos una capa que comprende la composición de polímero. La película puede ser una película de una capa, que comprende la composición de polímero o una película de varias capas, en la que por lo menos una capa comprende la composición de polímero. Los términos "película de una capa" y "película de varias capas" tienen significados bien conocidos en la técnica.

60 La capa de la película de una capa o de varias capas de la invención puede consistir en la composición de polímero, que comprende el terpolímero de polietileno bi- o multimodal y aditivos opcionales, como tales o en una mezcla de la composición de polímero junto con otro(s) polímero(s). En el caso de mezclas, cualquier polímero adicional es diferente del terpolímero de polietileno bi- o multimodal y es preferiblemente una poliolefina. Parte de los aditivos mencionados anteriormente pueden ser añadidos opcionalmente a la composición de polímero durante el proceso de preparación de película.

65 Preferiblemente, la por lo menos una capa de la invención comprende por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 70 % en peso, más preferiblemente por lo menos 80 % en

peso, de la composición de polímero de la invención. Más preferiblemente dicha por lo menos una capa de la película de la invención consiste en la composición de polímero.

5 De acuerdo con ello, las películas de la presente invención pueden comprender una capa individual (es decir de una capa) o pueden ser de varias capas. Típicamente, y preferiblemente, las películas de varias capas, comprenden por lo menos 3 capas.

10 Las películas son producidas preferiblemente por cualquier procedimiento convencional de extrusión de película conocido en la técnica, incluyendo extrusión de película fundida y de película soplada. Más preferiblemente, la película es una película soplada o fundida; con máxima preferencia la película es una película fundida.

15 A este respecto, pueden usarse técnicas convencionales de producción de película. Si la película soplada o fundida es una película de varias capas, entonces típicamente las diferentes capas son coextrudidas. La persona experta estará consciente de las condiciones adecuadas de extrusión.

20 Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. El espesor de la película no es crítico y depende del uso final. Así, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 µm o menos, típicamente 6 a 200 µm, preferiblemente 10 a 180 µm, por ejemplo 20 a 150 µm o 20 a 120 µm. Si se desea, el polietileno de la invención habilita espesores inferiores a 100 µm, por ejemplo inferiores a 50 µm. También pueden producirse películas de la invención con espesor incluso inferior a 20 µm, mientras se mantengan buenas propiedades mecánicas.

Parte experimental:

25 A) métodos de determinación

Tasa de flujo de producto fundido

30 La tasa de flujo de producto fundido (MFR) es determinada de acuerdo con ISO 1133 y es indicada en g/10 min. La MFR indica la capacidad de fluir, y por ello la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es la tasa de producto fundido, menor es la viscosidad del polímero. La MFR es determinada a 190°C para polietileno. La MFR puede ser determinada a diferentes cargas tales como 2.16 kg (MFR₂), 5 kg (MFR₅) o 21.6 kg (MFR₂₁).

35 MFR calculada de producto de GPR

La MFR del producto de reactor de fase gaseosa puede ser calculada (MI₂ abajo) usando la denominada ecuación de Hagström (Hagström, The Polymer Processing Society, encuentro de la región de Europa/Africa, Gothenburg, Suecia, agosto 19-21 de 1997):

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

40 De acuerdo con lo dicho por Hagström, en dicha ecuación (eq.3), a=5.2 y b=0.7 para MFR₂. Además, w es la fracción en peso del otro componente de polímero de etileno, por ejemplo el componente (A), que tiene mayor MFR. El componente (A) de polímero de etileno puede ser así tomado como el componente 1 y el componente (B) de polímero de etileno como el componente 2. MI_b es la MFR₂ del polietileno final.

45 La MFR₂ del componente (B) de polímero de etileno (MI₂) puede ser resuelta desde la ecuación, cuando se conocen la MFR del componente (A) de polímero de etileno (MI₁) y del polietileno (MI_b) final.

50 Densidad

La densidad del polímero fue medida de acuerdo con ASTM; D792, método B (densidad por balance a 23°C) sobre espécimen moldeado por compresión, preparado de acuerdo con EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y está dada en kg/m³.

55 Pesos moleculares, distribución de peso molecular (Mn, Mw, MWD) - GPC

60 Se usó un PL 220 (Agilent) GPC equipado con un índice de refracción (IR), un viscosímetro en línea de cuatro puentes capilares (PL-BV 400-HT), y un detector dual de dispersión de luz (PL-LS 15/90, detector 20 de dispersión de luz) con un ángulo de 15° y 90°. Se aplicaron guardacolumnas 3x Olexis y 1x Olexis de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di tert butil-4-metil-fenol) como fase

móvil a 160°C y a una tasa constante de flujo de 1 ml/min. Por cada análisis, se inyectaron 200 µl de solución de muestra. Todas las muestras fueron preparadas disolviendo 8.0 - 12.0 mg de polímero en 10 ml (a 160°C) de TCB (igual a la fase móvil) estabilizado por 2.5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C, bajo agitación suave continua. La concentración inyectada de la solución de polímero a 160° C ($c_{160^\circ C}$) fue determinada de la siguiente manera:

5

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

Con: w_{25} (peso de polímero) y V_{25} (volumen de TCB a 25°C).

10 Las correspondientes constantes de detector así como los volúmenes de retardo entre detectores fueron determinados con un estándar PS estrecho (MWD = 1.01) con una masa molar de 132900 g/mol y una viscosidad de 0.4789 dl/g. El correspondiente dn/dc para el estándar PS usado en TCB es 0.053 cm³/g. El cálculo fue ejecutado usando el software Cirrus Multi-Offline SEC versión 3.2 (Agilent).

15 La masa molar en cada rebanada de elución fue calculada usando el ángulo de 15° de dispersión de luz. La recolección de datos, procesamiento de datos y cálculo fueron ejecutados usando el software Cirrus Multi SEC versión 3.2. El peso molecular fue calculado usando la opción "use ángulo LS 15" en el software Cirrus, en el campo "opciones de cálculo de muestra subcampo rebanada MW datos de". El dn/dc usado para la determinación de peso molecular fue calculado de la constante de detector del detector IR, la concentración c de la muestra y el área de respuesta del detector response, de la muestra analizada.

20

Este peso molecular en cada rebanada es calculado de la manera descrita por C. Jackson y H. G. Barth (C. Jackson y H. G. Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, p.103) en ángulo bajo. Para la región de bajo y alto peso molecular en las cuales se logró menor señal del detector LS o el del sector IR respectivamente, se usó un ajuste lineal para hallar la correlación del volumen de elución con el correspondiente peso molecular. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste celular.

25

Los promedios de peso molecular (M_z , M_w y M_n), distribución de peso molecular (MWD) y su amplitud, descrita por el índice de polidispersidad, $PDI = M_w/M_n$ (en la que M_n es el promedio de peso molecular y M_w es el promedio ponderado de peso molecular), fueron determinados mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014-4:2003 y ASTM D 6474-99, usando las siguientes fórmulas:

30

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

35

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

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

40 Para un intervalo ΔV_i de volumen de elución constante, en la que A_i y M_i son el área de rebanada de pico cromatográfico y peso molecular de poliolefina (MW) determinados por GPC-LS.

Contenido de comonomero:

45 Cuantificación de microestructura por espectroscopía de RMN

Se usó espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN), para cuantificar el contenido de comonomero de los polímeros.

50 Se registró el espectro cuantitativo de ¹³C{¹H} RMN en el estado fundido, usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 500 operando a 500.13 y 125.76 MHz para ¹H y ¹³C respectivamente. Todos los espectros fueron registrados usando una sonda de giro de ángulo mágico (MAS) de 7 mm optimizada de ¹³C, a 150°C usando nitrógeno gaseoso para todo el sistema neumático.

55 Se empacaron aproximadamente 200 mg de material en un rotor MAS de zirconia con diámetro externo de 7 mm y se hizo girar a 4 kHz. Este ajuste fue elegido primariamente para la elevada sensibilidad necesaria para identificación rápida y cuantificación exacta. Se empleó excitación de pulso simple estándar {klimke06, parkinson07,

castignolles09}, usando el NOE en retardos de reciclaje corto {pollard04, klimke06} y el esquema {fillip05,griffin07} de desacoplamiento RS-HEPT. Por espectro se obtuvo un total de 1024 (1k) transitorios.

5 Los espectros cuantitativos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron procesados e integrados, y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes, a partir de las integrales. Todos los desplazamientos químicos están referidos internamente a la señal masiva de metileno ($\delta+$) a 30.00 ppm.

10 Se determinó la cantidad de etileno, usando la integral de los sitios de metileno ($\delta+$) a 30.00 ppm, respondiendo por el número de sitios de reporte por monómero:

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

15 La presencia de unidades aisladas de comonómero es corregida sobre la base del número de unidades aisladas de comonómero presentes:

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

20 en la que B y H están definidos para sus respectivos comonómeros. La corrección para incorporación de comonómero consecutivo y no consecutivo, cuando esté presente, es emprendida de manera similar. Se observaron las correspondientes señales características a la incorporación de 1-buteno, y se calculó la fracción de comonómero, como la fracción de 1-buteno en el polímero respecto a todos los monómeros en el polímero:

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

25 Se determinó la cantidad de 1-buteno aislado incorporado en secuencias EEBEE, usando la integral de los sitios*B2 a 38.3 ppm, respondiendo por el número de sitios de reporte por comonómero:

$$B = I_{\alpha\text{B}2}$$

30 Se determinó la cantidad de 1-buteno incorporado consecutivamente en secuencias EEBBEE, usando la integral del sitio $\alpha\alpha\text{B}2\text{B}2$ a 39.4 ppm, respondiendo por el número de sitios de reporte por comonómero:

$$BB = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B}2\text{B}2}$$

35 Se determinó la cantidad de 1-buteno incorporado de manera no consecutiva en secuencias EEBEBEE, usando la integral del sitio $\beta\beta\text{B}2\text{B}2$ a 24.7 ppm respondiendo por el número de sitios de reporte por comonómero:

$$BEB = 2 * I_{\beta\beta\text{B}2\text{B}2}$$

40 Debido a la superposición de los sitios de *B2 y * $\beta\text{B}2\text{B}2$ de 1-buteno aislado (EEBEE) e incorporado de manera no consecutiva (EEBEBEE), respectivamente, se corrige la totalidad de la cantidad de incorporación de 1-buteno aislado, sobre la base de la cantidad de 1-buteno no consecutivo presente:

$$B = I_{\alpha\text{B}2} - 2 * I_{\beta\beta\text{B}2\text{B}2}$$

45 Se calculó la totalidad de contenido de 1-buteno, sobre la base de la suma de 1-buteno aislado, consecutivo e incorporado de manera no consecutiva:

$$B_{\text{total}} = B + BB + BEB$$

50 Se calculó luego la fracción molar total de 1-buteno en el polímero, como:

$$f_{\text{B}} = (B_{\text{total}} / (E_{\text{total}} + B_{\text{total}} + H_{\text{total}}))$$

55 Se determinó la cantidad de 1-hexeno incorporado de manera consecutiva en secuencias EEHHHEE, usando la integral del sitio $\alpha\alpha\text{B}4\text{B}4$ a 40.5 ppm, respondiendo por el número de sitios de reporte por comonómero:

$$HH = 2 * I_{\alpha\alpha\text{B}4\text{B}4}$$

60 Se determinó la cantidad de 1-hexeno incorporado de manera no consecutiva en secuencias EEHEHEE, usando la integral del sitio $\beta\beta\text{B}4\text{B}4$ a 24.7 ppm, respondiendo por el número de sitios de reporte por comonómero:

$$HEH = 2 * I_{\beta\beta\text{B}4\text{B}4}$$

65 Se calculó luego la fracción molar total de 1-hexeno en el polímero, como:

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

El porcentaje molar de incorporación de comonomero es calculado de la fracción molar:

5

$$B [\% \text{ mol}] = 100 * fB$$

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

El porcentaje en peso de incorporación de comonomero es calculado de la fracción de mol:

$$B [\% \text{ en peso}] = 100 * (fB * 56.11) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$$

$$H [\% \text{ en peso}] = 100 * (fH * 84.16) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$$

10

Referencias:

klimke06

15 Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2006; 207:382.

parkinson07

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208:2128.

pollard04

20 Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., *Macromolecules* 2004;37:813.

filip05

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

griffin07

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

castignolles09

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., *Polymer* 50 (2009) 2373

busico01

Busico, V., Cipullo, R., *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 443

busico97

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

zhou07

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

busico07

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

resconi00

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

40 Determinación del nivel Rv de insaturación

Cuantificación de la microestructura por espectroscopía RMN

45 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa, para cuantificar el contenido de grupos insaturados presentes en los polímeros.

50 Espectros RMN cuantitativos de ¹H registrados en el estado de solución usando un espectrómetro RMN Bruker Advance III 400 operando a 400.15 MHz. Todos los espectros fueron registrados usando una cabeza de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada de ¹³C, a 125°C usando nitrógeno gaseoso para todo el sistema neumático. Se disolvieron aproximadamente 250 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂) usando aproximadamente 3 mg de Hostanox 03 (CAS 32509-66-3) como estabilizante. Se empleó excitación estándar de pulso individual, utilizando un pulso de 30 grados, un retardo de relajación de 10 s y rotación de muestra de 10 Hz. Se obtuvo un total de 128 transitorios por espectro, usando 4 barrios ficticios. Este ajuste fue elegido primariamente para la elevada resolución necesaria para la cuantificación de insaturación y estabilidad de los grupos vinilideno.

ES 2 799 148 T3

{he10a, busico05a} Todos los desplazamientos químicos fueron referidos indirectamente a TMS a 0.00 ppm usando la señal resultante del solvente protonado residual a 5.95 ppm.

5 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilo ($R-CH=CH_2$) alifáticos terminales y la cantidad determinada usando la integral de los dos protones (V_a y V_b) de CH_2 terminales acoplados de modo no equivalente, a 4.95, 4.98 y 5.00 y 5.05 ppm respondió por el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{vinilo}} = IV_{ab} / 2$$

10 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno ($RR'C=CH_2$) internos y la cantidad determinada usando la integral de los dos protones CH_2 (D) a 4.74 ppm respondió por el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{vinilideno}} = ID / 2$$

15 Cuando se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos cis-vinileno ($E-RCH=CHR'$) internos, o estructura relacionada, entonces la cantidad determinada usando la integral de los dos protones CH (C) a 5.39 ppm respondió por el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{cis}} = IC / 2$$

20 Cuando no se evidenciaron visualmente señales características correspondientes a la presencia de grupos cis-vinileno ($E-RCH=CHR'$) internos, o estructura relacionada, entonces no se contaron estos grupos y no se usó el parámetro N_{cis} .

25 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos trans-vinileno ($Z-RCH=CHR'$) internos y la cantidad determinada usando la integral de los dos protones CH (T) a 5.45 ppm respondió por el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{trans}} = IT / 2$$

30 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinileno trisustituidos ($RCH=CR'R''$) internos, o estructura relacionada y la cantidad determinada usando la integral del protón CH (Tris) a 5.14 ppm respondió por el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$35 \quad N_{\text{tris}} = I_{\text{Tris}}$$

Se cuantificó el estabilizante Hostonox 03 usando la integral de multiplete de los protones (A) aromáticos a 6.92, 6.91, 6.69 y a 6.89 ppm y respondió por el número de sitios de reporte por molécula:

$$40 \quad H = IA / 4$$

Como es típico para la cuantificación de insaturación en poliolefinas, se determinó la cantidad de insaturación, respecto al total de átomos de carbono, aunque se cuantificó por espectroscopía RMN 1H . Esto permite la comparación directa con otras cantidades de microestructura derivadas directamente de espectroscopía RMN ^{13}C .

45 Se calculó la totalidad de cantidad de átomos de carbono a partir de la integral de señal alifática masiva entre 2.85 y -1.00 ppm con compensación para las señales metilo del estabilizante y átomos de carbono relacionados con la funcionalidad insaturada no incluida por esta región:

$$50 \quad N_{\text{Ctotal}} = (I_{\text{granel}} - 42 \cdot H) / 2 + 2 \cdot N_{\text{vinilo}} + 2 \cdot N_{\text{vinilideno}} + 2 \cdot N_{\text{cis}} + 2 \cdot N_{\text{trans}} + 2 \cdot N_{\text{tris}}$$

Se calculó el contenido de grupos (U) insaturados, como el número de grupos insaturados en el polímero por mil de carbonos totales ($kCHn$):

$$55 \quad U = 1000 \cdot N / N_{\text{Ctotal}}$$

Se calculó la totalidad de cantidad de grupos insaturados, como la suma de los grupos insaturados individuales observados y así también se reportó, respecto a mil carbonos totales:

$$60 \quad U_{\text{total}} = U_{\text{vinilo}} + U_{\text{vinilideno}} + U_{\text{cis}} + U_{\text{trans}} + U_{\text{tris}}$$

El contenido relativo de un grupo (U) insaturado específico es reportado como la fracción o porcentaje de un grupo insaturado dado, respecto al total de cantidad de grupos insaturados:

$$[U] = U_x / U_{total}$$

5

Rv es calculado entonces de

$$\frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilideno}] + [\text{vinilo}] + [\text{cis}] + [\text{trans}] + [\text{tris}]} = U_{\text{vinilo}} / U_{\text{total}}$$

10 Referencias

he10a

He, Y., Qiu, X, y Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.

15

busico05a

Busico, V. et. al. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

20 **B) Ejemplos**

Preparación de ejemplos

25 El catalizador usado en los ejemplos IE1 + IE2 fue un catalizador de metalloceno con complejo de metalloceno bis(1-metil-3-n-butilciclopentadienil)Zr(IV)Cl₂ (no. CAS 151840-68-5) soportado sobre un vehículo Albemarle ActivCat®.

Polimerización: ejemplo 1: comónómeros bimodales de terpolímero de etileno con 1-buteno y 1-hexeno de la invención

30 La polimerización fue ejecutada en una planta Borstar® que comprende un reactor de bucle de prepolimerización, un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, en el que la pasta líquida del reactor de prepolimerización fue retirada de manera intermitente y dirigida dentro del reactor de bucle, a continuación se retiró de manera intermitente la pasta líquida del reactor de bucle, usando piernas de decantación y se dirigió a un recipiente de evaporación instantánea operado a una temperatura de 50°C y una presión de 3 bar y desde allí el polímero fue dirigido al reactor de fase gaseosa (GPR)

35

En la Tabla 1 pueden verse las condiciones de polimerización:

Tabla 1: Condiciones de polimerización para IE1

	Unidad	IE1
Prepolimerización		
Temperatura	[°C]	50
Presión	[kPa]	5255
Alimentación de catalizador	[g/h]	28
Alimentación de C ₂	[kg/h]	2.0
Alimentación de H ₂	[g/h]	0.1
Alimentación de C ₄	[kg/h]	57.6
Alimentación de C ₃	[kg/h]	57
Antiestático Statesafe	[ppm]	9.8
Reactor de bucle		
Temperatura	[°C]	85
Presión	[kPa]	5217
Concentración de C ₂	[% molar]	3.8

(continuación)

	Unidad	IE1
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	0.2
Relación C ₄ /C ₂	[mol/kmol]	206
Densidad de bucle	[kg/m ³]	940
MFR ₂ de bucle	[g/10min]	60
GPR		
Temperatura	[°C]	75
Presión	[kPa]	2000
Concentración de etileno	[% molar]	39.7
Relación H ₂ /C ₂	[mol/kmol]	0.2
Relación C ₆ /C ₂	[mol/kmol]	41.7

La división de producción (% en bucle/% en componentes de GPR) fue 44/56. La cantidad del producto de prepolimerización fue calculada sobre la cantidad del producto de bucle.

5 El polímero fue mezclado con 0.2 % en peso de Irganox B561. Luego fue compuesto y extrudido bajo atmósfera de nitrógeno hasta pellas, usando un extrusor CIMP90, de modo que el SEI fue 230 kWh/kg y la temperatura de fusión fue 250°C

10 Tabla 2: Propiedades de la composición final de polímero:

	Unidad	IE1
MFR ₂	[g/10min]	3.2
Densidad	[kg/m ³]	916
Contenido de comonomero C ₄	[% molar]	0.5
Contenido de comonomero C ₆	[% molar]	3.2
MWD (Mw/Mn)	-	4.6
Vinilo/1000C		0.04
Vinilideno/1000C		0.02
Cis vinileno/1000C		0.00
Trans vinileno/1000C		0.01
Tris vinileno/1000C		0.07
Rv		0.29

CE1: grado disponible comercialmente, comparable con Exceed 3518CB de Exxon, que es un mLLDPE C₆ (copolímero de polietileno lineal de baja densidad C₂/C₆ producido con un catalizador de metaloceno) con una densidad de 918 kg/m³, una MFR₂ de 3.5 g/10min y un MWD de 3.2

15 Tabla 3: Nivel de insaturación de CE1

Vinilo/1000C	Vinilideno /1000C	Cis vinileno/1000C	Trans vinileno/1000C	Tris vinileno/1000C	Rv
0.05	0.02	0.00	0.01	0.04	0.42

REIVINDICACIONES

1. Polietileno bi- o multimodal, que es un terpolímero de etileno y dos comonómeros diferentes seleccionados de entre alfa olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono que es producido con un catalizador de metaloceno,

5 en el que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal tiene

(a) una MFR₂ de 2.0-5.0 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo carga de 2.16 kg),

10 (b) un MWD (Mw/Mn) de 5 o menos

(c) una densidad de 915 a 930 kg/m³ (de acuerdo con ISO 1183)

15 (d) un nivel Rv de insaturación inferior a 0.40 y que está definido como

$$Rv = \frac{[\text{vinilo}]}{[\text{vinilideno}] + [\text{vinilo}] + [\text{cis}] + [\text{trans}] + [\text{tris}]}$$

en la que [vinilo] es la concentración de grupos vinilo en el polímero aislado en vinilo/1000 átomos de carbono; [vinilideno], [cis], [trans] y [tris] son las concentraciones de grupos vinilideno, vinileno cis y trans y de grupos vinileno trisustituídos en el polímero aislado, en cantidad por 1000 átomos de carbono, respectivamente, como se detecta por el método descrito en la parte experimental,

20 en el que el terpolímero de polietileno bi- o multimodal comprende por lo menos

(i) un componente (A) de polímero de etileno que tiene una MFR₂ de por lo menos 50 g/10 min hasta 100 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo carga de 2.16 kg) y

25 (ii) un componente (B) de polímero de etileno que tiene una MFR₂ de 0.5 a 10.0 g/10 min (de acuerdo con ISO 1133 a 190°C bajo carga de 2.16 kg).

30 2. Terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los dos comonómeros de alfa-olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono son 1-buteno y 1-hexeno.

3. Terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el terpolímero es bi- o multimodal con respecto al tipo de comonómero y/o contenido de comonómero (% molar) y en el que el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (A) de polímero de etileno es diferente del comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (B) de polímero de etileno.

4. Terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con las reivindicaciones 3, en el que el componente (A) de polímero de etileno tiene menor cantidad (% molar) de comonómero que el componente (B) de polímero de etileno, así la cantidad de comonómero en el componente (A) de polímero de etileno es de 0.1 a 2.5 % molar.

5. Terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (A) de polímero de etileno es 1-buteno y el comonómero de alfa-olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono de componente (B) de polímero de etileno es 1-hexeno.

6. Terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el terpolímero es además bi- o multimodal respecto a una diferencia en densidad entre el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno, con lo cual la densidad de componente (A) de polímero de etileno es mayor que la densidad del componente (B) de polímero de etileno; estando la densidad del componente (A) de polímero de etileno en el intervalo de 930 a 950 kg/m³.

7. Composición de polímero que comprende el terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes y opcionalmente además componentes de polímero, aditivos y/o agentes de relleno.

8. Uso de un terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6 o una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 7, en aplicaciones de película fundida.

60

9. Película fundida que comprende un terpolímero de polietileno bi- o multimodal de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes o una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 7.