

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 033**

51 Int. Cl.:
C08F 297/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08707240 .1**
96 Fecha de presentación: **24.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118158**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **POLÍMERO.**

30 Prioridad:
25.01.2007 EP 07250307

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.11.2011

73 Titular/es:
BOREALIS TECHNOLOGY OY
P.O.BOX 330
06101 PORVOO, FI

72 Inventor/es:
KRAJETE, Alexander;
DRENG, Tore y
NORD-VARHAUG, Katrin

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 033 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

Polímero

5 La invención se refiere a un polímero de polietileno multimodal y a películas que comprenden dicho polímero que posee excelentes propiedades ópticas y excelente capacidad de tratamiento. En particular, la invención se ocupa de un polímero de polietileno multimodal de densidad media (MDPE multimodal) que comprende al menos un componente (A) con un peso molecular medio ponderado inferior (= componente (A) con LMW) y un componente (B) con un peso molecular medio ponderado superior (= componente (B) con HMW), que se puede obtener usando una catálisis de sitio único y que posee excelentes propiedades ópticas.

10 Se sabe que un polímero bimodal ofrece ciertas ventajas respecto al polímero unimodal, en particular en lo que se refiere a su capacidad de tratamiento. Los polímeros bimodales tienden a tener amplias distribuciones de pesos moleculares que permiten que las condiciones de tratamiento sean más rigurosas que las empleadas habitualmente cuando se emplean polímeros multimodales.

15 Desgraciadamente, el aumento en la capacidad de tratamiento está asociado con una reducción de las propiedades ópticas en las películas formadas a partir del polímero. Además, el aumento de la densidad requerido para conseguir una alta rigidez en un polímero, origina normalmente una reducción de las propiedades ópticas.

Por eso, el problema afrontado por los fabricantes de películas es que al tratar de mejorar la capacidad de tratamiento, otra propiedad igualmente importante, la luz dispersada, tiende a verse afectada perjudicialmente.

20 En los copolímeros de polietileno multimodal de la técnica anterior, el contenido de comonómero en el componente de LMW es habitualmente bajo, comparado con el contenido de comonómero global presente en la composición de polietileno final.

En la técnica son conocidas otras composiciones de polímeros multimodales. El documento WO03/066699 del solicitante describe terpolímeros de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con densidades preferidas, generalmente definidas como de 905 a 930 kg/m³, con ejemplos que tienen una densidad de 919 kg/m³.

25 Persiste la necesidad de composiciones de polietileno que tengan una densidad media y buenas propiedades ópticas. Los presentes inventores han descubierto que ciertos polímeros de polietileno multimodal de densidad media que poseen un contenido de comonómero y una distribución de comonómeros particulares, proporcionan películas que tienen propiedades ópticas muy deseables a pesar de su densidad media. Los inventores han descubierto que la relación entre el contenido de comonómero del componente de LMW y el contenido de comonómero global del polímero como un todo, es crítica para las propiedades ópticas. La invención proporciona así un polímero de polietileno multimodal, de densidad media, que se puede obtener usando un catalizador de sitio único que tenga propiedades ópticas que sean, preferiblemente, al menos tan buenas, especialmente incluso mejores, que las de los materiales lineales de baja densidad (LLDPE). Las propiedades ópticas se pueden expresar por medio de la luz dispersada.

30 Por eso, visto desde un aspecto, la invención proporciona un polímero de polietileno multimodal de densidad media que se puede obtener usando una catálisis de sitio único que comprende al menos:

35 (A) un componente de peso molecular inferior (LMW), que es un copolímero de etileno con al menos un comonómero, y

(B) un componente de peso molecular superior (HMW), que es un copolímero de etileno con al menos un comonómero; en el que

dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene una densidad de más de 925 kg/m³; y

40 la relación entre el contenido de comonómero, en % en moles, presente en el componente (A) de LMW y el contenido de comonómero total, en % en moles, presente en el polímero multimodal de polietileno de densidad media, es superior a 0,3.

45 La combinación de densidad media junto con la distribución del comonómero entre el componente (A) de LMW y el polímero multimodal final de densidad media (MDPE multimodal) como se definió anteriormente, contribuye al equilibrio ventajoso entre las propiedades ópticas y mecánicas del polímero MDPE multimodal de la invención.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una composición polimérica que comprende el polímero MDPE multimodal según se describió aquí anteriormente.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona una película que comprende el polímero MDPE multimodal según se describió aquí anteriormente.

50 El polímero MDPE multimodal de la invención tiene mejoradas propiedades ópticas comparadas con las composiciones MDPE de la técnica anterior.

El polímero MDPE de la invención se produce mediante un catalizador de sitio único. Por eso, todos los componentes del polímero MDPE se hacen usando la tecnología de catalizador de sitio único. Aunque los componentes individuales se podrían formar usando diferentes catalizadores de sitio único, se prefiere si todos los componentes del polímero MDPE se preparan mediante el mismo catalizador de sitio único. Por eso, la invención proporciona una mezcla muy homogénea de componentes para formar el polímero de polietileno de densidad media de la invención con sus excelentes propiedades ópticas. Por eso, para las densidades reivindicadas, el presente polímero MDPE proporciona películas con luz dispersada disminuida y transparencia mejorada, sin la adición de componentes tales como LDPE de alta presión.

El polímero MDPE de la invención es muy ventajoso en diferentes aplicaciones finales, y particularmente útil en aplicaciones finales en las que las propiedades ópticas juegan un papel importante, como por ejemplo en aplicaciones de películas. Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso del polímero MDPE multimodal de la invención para producir películas, preferiblemente para películas de envasado, por ejemplo en el envasado de alimentos.

Propiedades del polímero de polietileno multimodal de densidad media

Un polímero MDPE multimodal de la invención es multimodal al menos con respecto a la distribución de los pesos moleculares. Por lo tanto, contiene al menos un componente (A) con un peso molecular medio ponderado inferior (LMW) y un componente (B) con un peso molecular medio ponderado superior (HMW).

Normalmente, un polímero MDPE que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido bajo diferentes condiciones de polimerización y que dan como resultado diferentes pesos moleculares (medios ponderados) y distribuciones de pesos moleculares para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. Por eso, por ejemplo, el polímero multimodal incluye el denominado polímero "bimodal" que consta de dos fracciones. La forma de la curva de distribución de los pesos moleculares, es decir, el aspecto de la representación gráfica de las fracciones de peso del polímero como una función de su peso molecular de un polietileno multimodal, mostrará dos o más máximos, o al menos se ensancharán claramente en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas secuenciales, que utiliza reactores acoplados en serie y que usa diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una de ellas, su propia distribución de los pesos moleculares y peso molecular medio ponderado. Cuando se registra la curva de distribución de los pesos moleculares de semejante polímero, las curvas individuales procedentes de estas fracciones se superponen en la curva de distribución de los pesos moleculares para el producto polimérico total resultante, produciendo normalmente una curva con dos o más máximos diferentes.

En cualquier polietileno multimodal hay, por definición, un componente (LMW) de peso molecular inferior, y un componente (HMW) de peso molecular superior. El componente LMW tiene un peso molecular inferior que el componente de peso molecular superior. Preferiblemente, puede haber una diferencia en el peso molecular de al menos 1000, preferiblemente al menos 5000 entre los componentes.

La composición de la invención comprende un polímero multimodal de polietileno que tiene una densidad en el intervalo de densidad media. El polietileno multimodal puede tener una densidad de más de 925 kg/m^3 (ISO 1183). La densidad de la composición de MDPE multimodal es, preferiblemente, menor de 950 kg/m^3 . Preferiblemente la densidad está entre 927 y 945 kg/m^3 , más preferiblemente en el intervalo de 929 a 940 kg/m^3 . En algunas realizaciones se prefiere una densidad de 930 a 935 kg/m^3 .

La relación del contenido de comonomeros (% en moles) presentes en el componente (A) y presentes en el polímero MDPE final, es decir, (el contenido de comonomero, % en moles de componente (A)):(contenido total de comonomeros, % en moles del polímero MDPE multimodal final), es $>0,3$. El límite superior de dicha relación de comonomeros puede ser habitualmente inferior a 3. En una realización preferible, dicha relación de (contenido de comonomero, % en moles de componente (A)):(contenido total de comonomeros, % en moles del polímero MDPE multimodal final) está en el intervalo de 0,4 a 2, preferiblemente 0,5 o más, más preferiblemente 0,6 o más. Dependiendo de la aplicación final, dicho intervalo puede ser incluso de 0,6 a 1,3.

Tanto los componentes de LMW como de HMW son copolímeros de etileno. El término "copolímero de etileno" se usa en este contexto para abarcar polímeros que comprenden unidades que se repiten, derivadas del etileno, y al menos otro monómero de alfa-olefina C_3-C_{12} .

Por eso, el polímero MDPE multimodal se puede formar a partir del etileno junto con, al menos, un comonomero de alfa-olefina C_3-C_{12} , por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. El comonomero o los comonomeros del componente (A) de LMW puede ser el mismo o diferente del comonomero o los comonomeros del componente (B) de HMW.

Preferiblemente, el polímero MDPE multimodal es un copolímero binario, es decir el polímero como un todo contiene etileno y un comonomero, o es un terpolímero, es decir, el polímero contiene etileno y dos comonomeros. El MDPE multimodal puede contener también tres o más comonomeros. Preferiblemente, el polímero MDPE multimodal com-

prende al menos un componente copolímero de etileno/buteno, un componente copolímero de etileno/hexeno o un componente copolímero de etileno/octeno.

5 Donde el MDPE multimodal contiene dos o más comonómeros, el comonómero con peso molecular medio ponderado inferior, $\text{comonómero}_{\text{LMW}}$, está preferiblemente presente al menos en el componente (A) de LMW y, opcionalmente también, en el componente (B) de HMW, más preferiblemente tanto en el componente (A) de LMW como en el componente (B) de HMW. Preferiblemente también, el comonómero con peso molecular medio ponderado superior, $\text{comonómero}_{\text{HMW}}$, está preferiblemente presente al menos en el componente (B) de HMW y, opcionalmente también, en el componente (A) de LMW, más preferiblemente únicamente en el componente (B) de HMW.

10 En una realización muy preferida, el componente (A) de LMW es un copolímero binario, es decir, contiene etileno y solamente un monómero, preferiblemente 1-buteno, y el componente (B) de HMW es un terpolímero de etileno y dos comonómeros, preferiblemente 1-buteno y 1-hexeno.

15 En una realización preferida de la invención, el polímero MDPE multimodal de la invención es también multimodal con respecto a la distribución de los comonómeros. La multimodalidad con respecto a la distribución de los comonómeros quiere decir, en este caso, que el contenido de comonómeros (% en moles) del componente (A) de LMW difiere del contenido de comonómeros (% en moles) del componente (B) de HMW. Los contenidos preferidos de los comonómeros de los componentes (A) y (B) se definen a continuación.

20 Los siguientes contenidos de comonómeros son por eso preferibles. La cantidad de comonómero en el polímero MDPE multimodal final, es decir, el contenido de comonómero total es, preferiblemente, de menos del 7% en moles, preferiblemente de menos del 5% en moles, más preferiblemente del 0,01 al 4% en moles, tal como por debajo del 3% en moles, por ejemplo del 1,5 al 3% en moles.

La cantidad del comonómero en el componente (A) de LMW, es decir, el contenido de comonómero del componente (A) es, habitualmente, de más del 0,5 y hasta el 3% en moles, preferiblemente de 0,7 hasta 3% en moles, más preferiblemente, de más de 0,9% en moles, por ejemplo de 1 a 2 % en moles.

25 La cantidad de comonómero en el componente (B) de HMW es, preferiblemente de 0,5 a 5% en moles, más preferiblemente de 1,0 a 3% en moles, tal como de 1,3 a 2,5% en moles.

30 Donde el polímero MDPE multimodal contiene dos comonómeros diferentes (por ejemplo, buteno y hexeno), entonces la relación en el polímero MDPE entre el contenido (% en moles) del comonómero con el peso molecular inferior (por ejemplo, buteno) y el contenido (% en moles) de dicho comonómero con peso molecular superior (por ejemplo, hexeno) ($\text{comonómero}_{\text{LMW}}:\text{comonómero}_{\text{HMW}}$) en la composición MDPE multimodal final es, preferiblemente, 1:1 y 30:1, preferiblemente 15:1 y 3:1.

35 Además, en realizaciones en las que dos comonómeros diferentes están, ambos, presentes en el componente (B) de HMW, es decir, un comonómero con peso molecular inferior (por ejemplo, buteno) y un comonómero con peso molecular superior (por ejemplo, hexeno), la relación entre el contenido en % en moles del $\text{comonómero}_{\text{LMW}}$ y el contenido en % en moles del $\text{comonómero}_{\text{HMW}}$ en el componente (B) de HMW es, habitualmente, de 0,3:1 a 20:1, preferiblemente de 0,6:1 a 10:1.

El MFR_2 del polímero MDPE multimodal depende del área de aplicación final y puede estar en el intervalo de 0,01 a 10 g/10 minutos, preferiblemente de 0,05 a 5 g/10 minutos, por ejemplo 0,1-3,5 g/10 minutos, más preferiblemente 0,5-3,0 g/10 minutos. Para algunas aplicaciones de películas se puede desear incluso 0,8 a 2,5 g/10 minutos o 0,9 a 2,5 g/10 minutos.

40 El MFR_{21} para el polímero MDPE multimodal estará en el intervalo de 5 a 200 g/10 minutos.

El M_w (peso molecular medio ponderado) de la composición MDPE multimodal estará en el intervalo de 100.000 a 250.000, preferiblemente de 120.000 a 150.000. La relación M_w/M_n (peso molecular medio ponderado/peso molecular medio numérico) de la composición MDPE multimodal de la invención deberá ser superior a 3, por ejemplo en el intervalo de 3 a 30, por ejemplo 3,5 a 10, más preferiblemente 5 a 8.

45 El componente (A) de LMW del polímero MDPE multimodal, según se definió anteriormente, tiene preferiblemente un MFR_2 de al menos 50, preferiblemente al menos 100 g/10 minutos, preferiblemente 110 a 3000 g/10 minutos, por ejemplo 110 a 500 g/10 minutos, especialmente 150 a 300 g/10 minutos. El peso molecular del componente (A) de LMW estará comprendido entre 20.000 y 50.000, por ejemplo entre 25.000 y 40.000.

50 La densidad del componente (A) de LMW puede estar comprendido entre 930 y 965 kg/m^3 , por ejemplo entre 938 y 950 kg/m^3 .

El componente (A) de peso molecular inferior (LMW) deberá formar, preferiblemente, del 30 al 70% en peso, por ejemplo del 40 al 60% en peso, de la composición de MDPE multimodal de la invención, formando el componente (B) de peso molecular superior (HMW) del 70 al 30% en peso, por ejemplo del 40 al 60% en peso, siendo muy preferiblemente la relación de pesos de los componentes de LMW y de HMW de 55:45 a 45:55.

El componente de peso molecular superior deberá tener un MFR_2 menor y una densidad menor que el componente de peso molecular inferior.

5 El componente (B) de HMW deberá tener un MFR_2 de menos de 1 g/10 minutos, preferiblemente menos de 0,5 g/10 minutos, especialmente menos de 0,2 g/10 minutos. Su densidad está, preferiblemente, por encima de 900 kg/m^3 , preferiblemente entre 910 y 930 kg/m^3 , más preferiblemente menos de 925 kg/m^3 . El Mw del componente (B) de HMW puede oscilar entre 100.000 y $1.000.000$, preferiblemente entre 150.000 y 500.000 , muy preferiblemente entre 250.000 y 350.000 .

10 El polímero MDPE multimodal de la invención puede incluir una fracción prepolimerizada de una manera bien conocida en la técnica. En esta realización, por lo tanto, dicho polímero MDPE multimodal es, preferiblemente, bimodal o trimodal, más preferiblemente un MDPE bimodal consistente en el componente (A) de LMW, el componente (B) de HMW y, opcionalmente, la fracción prepolimerizada, como se define a continuación.

15 El polímero MDPE multimodal de la invención puede comprender hasta el 10% en peso de semejante prepolímero de polietileno (que se puede obtener a partir de una etapa de prepolimerización bien conocida en la técnica). Donde hay presente un prepolimerizador, el componente prepolímero forma parte de uno de los componentes (A) y (B) de LMW y HMW, preferiblemente el componente (A) de LMW, y este componente tiene todavía las propiedades anteriormente definidas.

20 El polímero MDPE multimodal de la invención tiene propiedades ópticas mejoradas que pueden ser comparables o incluso mejores con respecto a los LLDPE de la técnica anterior. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que las propiedades ópticas mejoradas son debidas al contenido de comonomero presente en el componente (A) de LMW en la relación respecto a la totalidad, es decir el contenido de comonomero total presente en el polímero MDPE multimodal final.

Por eso, la luz dispersada (%) puede ser inferior a 50, preferiblemente inferior a 40, cuando se mide según el método ASTM 1003, que usa una muestra de película soplada, preparada según el método descrito más adelante con el título "Preparación de las muestras de películas" con un espesor de película de $40 \mu\text{m}$.

25 La relación luz dispersada/espesor, es decir la luz dispersada (%) dividida por el espesor de película (μm), ($\%/\mu\text{m}$), es preferiblemente inferior a 1,6, más preferiblemente inferior a 1,3, como por ejemplo 0,3-1,1, medida usando una muestra de película soplada, preparada según el método descrito con el título "Preparación de las muestras de películas" de más adelante.

30 Naturalmente, todas las características preferidas anteriormente descritas y las descritas más adelante, se aplican generalmente al polímero MDPE multimodal de la invención en cualquier combinación como un subgrupo, o subgrupos, preferibles de la invención.

35 Todos los componentes del polímero MDPE de la invención se pueden obtener usando un catalizador de sitio único. Más preferiblemente, los componentes se producen usando un catalizador de sitio único seleccionado de metalocenos o no metalocenos, preferiblemente de metalocenos. Los términos "metalocenos" y "no metalocenos" son bien conocidos en el campo de los polímeros. El polímero MDPE de la invención se puede denominar aquí también como "polímero MDPE producido en un sitio único", y cuando el catalizador de sitio único es un metaloceno, entonces se le puede denominar un mMDPE.

40 El polímero MDPE multimodal de la invención puede ser una mezcla mecánica, una mezcla *in situ*, o una combinación de mezcla mecánica e *in situ*, preferiblemente una mezcla *in situ*, de los componentes de polietileno que comprende al menos el componente (A) de LMW y el componente (B) de HMW. El término "mezcla *in situ*" es bien conocido en la técnica y significa que la mezcla se forma produciendo el primer componente y luego produciendo el segundo o demás componentes en presencia del componente, o componentes, previamente formados.

La presente invención proporciona también un método para preparar el polímero MDPE multimodal de la invención.

45 Los polímeros multimodales de polietileno se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización en dos o más etapas, o mediante el uso de dos o más diferentes catalizadores de polimerización en una polimerización en una etapa. También es posible emplear un catalizador de dos sitios o de múltiples sitios. Es importante asegurar que los componentes con pesos moleculares superiores e inferiores se mezclen íntimamente antes de la extrusión. Esto se consigue de forma muy ventajosa usando un procedimiento de múltiples etapas o un catalizador de dos sitios.

50 Preferiblemente, el polímero MDPE multimodal se produce en un procedimiento de polimerización en múltiples etapas. En dicho procedimiento en múltiples etapas, preferiblemente se usa el mismo catalizador, por ejemplo un catalizador de metaloceno, en cada una de sus etapas.

55 La polimerización en múltiples etapas se efectúa, preferiblemente, en dos o más etapas en serie, por lo que los componentes, por ejemplo al menos el componente (A) de LMW y el componente (B) de HMW, como se definieron anteriormente, se producen en cualquier orden usando cualquier procedimiento convencional de polimerización, por ejemplo polimerizaciones en suspensión o polimerizaciones en fase gaseosa, o combinaciones de polimerizaciones

en suspensión y en fase gaseosa, en cualquier orden. Preferiblemente, donde se usa un procedimiento de múltiples etapas, el componente de LMW se prepara primero.

Preferiblemente, sin embargo, el polietileno multimodal se prepara usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

- 5 Un sistema reactor de bucle - reactor de fase gaseosa está comercializado por Borealis como un sistema reactor BORSTAR. Cualquier polietileno multimodal de uso en la capa exterior se forma por eso, preferiblemente, en un procedimiento en dos etapas que comprende una primera polimerización en suspensión y en bucle, seguido de una polimerización en fase gaseosa. Este procedimiento en múltiples etapas está descrito, por ejemplo, en el documento EP517868.
- 10 Las condiciones usadas en tales procedimientos son bien conocidas. Para reactores de suspensiones, la temperatura de reacción estará, generalmente, en el intervalo de 60 a 110°C (por ejemplo, 85 - 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 8 MPa (por ejemplo, 5 - 6,5 MPa), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (por ejemplo, 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será, generalmente, un hidrocarburo alifático que tenga un punto de ebullición en el intervalo de -70 a +100°C. Los diluyentes preferidos incluyen hidrocarburos tales como propano e isobutano. También se introduce preferiblemente hidrógeno en el reactor para que funciones como un regulador del peso molecular.
- 15

Si se emplean reacciones en fase gaseosa, entonces las reacciones son como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60 y 115°C,
 - la presión está dentro del intervalo de 1 a 6 MPa, preferiblemente entre 1 y 4 MPa,
- 20
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida, *per se*,
 - el tiempo de residencia es, habitualmente, de 1 a 8 horas.

El gas usado será, por lo común, un gas no reactivo como el nitrógeno o hidrocarburos de bajo punto de ebullición, como el propano, junto con un monómero (por ejemplo, etileno).

- 25 Como un ejemplo, se añade a los reactores, según se requiera, un agente de transferencia de cadena, preferiblemente hidrógeno, y se añaden al reactor de bucle al menos 100, hasta preferiblemente al menos 200, y hasta 1500, preferiblemente hasta 800 moles de H₂/kmoles de etileno, cuando la fracción de LMW se produce en este reactor, y se añaden 0 a 60, o 0 a 50 y, de nuevo dependiendo de la aplicación final deseada, en ciertas realizaciones incluso hasta 100, o hasta 500 moles de H₂/kmoles de etileno al reactor de fase gaseosa cuando este reactor está produciendo la fracción de HMW.

- 30 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida bajo condiciones supercríticas en la suspensión, preferiblemente en un reactor de bucle, y/o en modo condensado en el reactor de fase gaseosa.

La polimerización en fase gaseosa se puede realizar de un manera conocida en la técnica, como por ejemplo en un lecho fluidizado por la alimentación de gas, o en un lecho agitado mecánicamente. También se puede utilizar una fluidización rápida.

- 35 Preferiblemente, la fracción de polímero de peso molecular inferior se produce en un reactor de bucle que opera de forma continua, donde el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización, como se establece más adelante, y de un agente de transferencia de cadena, como el hidrógeno. El diluyente es, habitualmente, un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

- 40 El componente de peso molecular superior se puede formar luego en un reactor de fase gaseosa usando, preferiblemente, el mismo catalizador.

El procedimiento de múltiples etapas en el que el componente de LMW, como se definió anteriormente, se produce en un procedimiento en suspensión, y el componente de HMW se produce en un reactor de fase gaseosa, en presencia del componente de LMW de la etapa anterior, da como resultado una combinación particularmente preferible.

El procedimiento se lleva a cabo habitualmente como un procedimiento continuo.

- 45 Por eso, visto desde un aspecto más, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un polímero multimodal de polietileno de densidad media como en anteriormente aquí definido, que comprende en una primera etapa en fase líquida, polimerizar etileno y opcionalmente al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ en presencia de un catalizador de polimerización para formar un componente de LMW y a continuación polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina C₃-C₁₂ en la fase gaseosa usando un catalizador de polimerización, preferiblemente el mismo catalizador
- 50 de polimerización, en presencia del producto de reacción obtenido a partir de la primera etapa en fase líquida, para formar un componente de HMW.

Se puede incluir una etapa de prepolimerización, de una manera bien conocida, antes de las etapas de polimerización reales anteriormente descritas, para proporcionar el componente prepolímero anteriormente mencionado.

5 Cuando el componente de peso molecular superior se hace en segundo lugar, en una polimerización en múltiples etapas, no es posible medir directamente sus propiedades. Sin embargo, el experto es capaz de determinar la densidad, el MFR₂, etc, del componente de peso molecular superior usando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, se pueden hallar tanto la densidad como el MFR₂ haciendo uso de la publicación de K.K. McAuley y J.F. McGregor: Online Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, (Inferencia, en la línea de producción, de las propiedades del polímero en un reactor industrial de polietileno), AIChE Journal, Junio 1991, Volumen 32, N° 6, páginas 825-835.

10 La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, donde se conoce la densidad final y la densidad después del primer reactor.

El MFR₂ se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, donde se calcula el MFR₂ final y el MFR₂ después del primer reactor. Es una situación corriente el uso de estas ecuaciones para calcular propiedades de polímeros en los polímeros multimodales.

15 El polímero multimodal de polietileno se puede elaborar usando una catálisis convencional de sitio único, como es bien conocido en la técnica. El catalizador de sitio único usado para elaborar el componente deseado no es crítico, (incluyendo los bien conocidos metalocenos y no metalocenos).

20 Preferiblemente, dicho catalizador es uno que comprende un metal coordinado por uno o más ligandos η-enlazantes. Estos metales η-enlazados son típicamente el Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando η-enlazante es habitualmente un ligando η⁵-cíclico, es decir, un grupo ciclopentadienilo homo- o heterocíclico, opcionalmente con sustituyentes condensados o colgantes. Este procatalizador de sitio único, preferiblemente de metaloceno, ha sido descrito ampliamente en la bibliografía científica y de patentes durante aproximadamente 20 años.

El procatalizador de metaloceno puede tener una fórmula II:



25 en la que

cada Cp, independientemente, es un ligando homo- o heterociclopentadienilo sustituido o no sustituido y/o condensado, por ejemplo un ligando de ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, de indenilo sustituido o no sustituido, o de fluorenilo sustituido o no sustituido;

30 seleccionándose independientemente el sustituyente o los sustituyentes opcionales, preferiblemente a partir de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, o alquilarilo C₇-C₂₀), cicloalquilo C₃-C₁₂ que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto en forma de anillo, heteroarilo C₆-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -SRⁿ, -PRⁿ₂ o -NRⁿ₂;

35 cada Rⁿ es, independientemente un hidrógeno o un hidrocarbilo, por ejemplo alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀; o, por ejemplo, en el caso del -NRⁿ₂, los dos sustituyentes Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o de seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos;

40 R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos de C y 0-4 heteroátomos, en el que el heteroátomo, o los heteroátomos, pueden ser, por ejemplo, átomos de Si, Ge y/o O, en el que cada uno de los átomos del puente puede soportar independientemente sustituyentes, tales como alquilo C₁-C₂₀, tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, tri(alquil C₁-C₂₀)siloxilo, o sustituyentes arilo C₆-C₂₀; o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos, heteroátomos, tales como un átomo o átomos de silicio, germanio y/o oxígeno, por ejemplo -SiR¹₂-, en el que cada R¹ es, independientemente, un alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₀, o un residuo tri(alquil C₁-C₂₀)sililo, como por ejemplo el trimetilsililo;

M es un metal de transición del Grupo 3 al 10, preferiblemente del Grupo 4 al 6, como por ejemplo el Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, especialmente Hf;

45 cada X es, independientemente, un ligando sigma, como por ejemplo H, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, alquino C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₆-C₂₀, ariloxilo C₆-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, arilalqueno C₇-C₂₀, -SRⁿ, PRⁿ₃, -SiRⁿ₃, -OSiRⁿ₃, -NRⁿ₂ o -CH₂-Y, en la que Y es arilo C₁-C₂₀, heteroarilo C₆-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, ariloxilo C₆-C₂₀, NRⁿ₂, -SRⁿ, -PRⁿ₃, SiRⁿ₃, o -OSiRⁿ₃;

50 cada uno de los restos en forma de anillo anteriormente mencionados, solos o como parte de otro resto, como sustituyente para Cp, X, Rⁿ o R¹ se puede sustituir, por ejemplo con alquilo C₁-C₂₀, que puede contener átomos de Si y/o O;

n es 0, 1 ó 2, por ejemplo 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, por ejemplo 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

en la que $m + q$ es igual a la valencia de M.

5 Adecuadamente, en cada X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$, cada Y se selecciona independientemente de arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, NR''_2 , $-\text{SiR}''_3$ o $-\text{OSiR}''_3$. Muy preferiblemente, X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es bencilo. Cada X distinta de $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es, independientemente, halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalqueno $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, o NR''_2 como se definió anteriormente, por ejemplo $-\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_{20})_2$.

10 Preferiblemente, q es 2, cada X es halógeno o $-\text{CH}_2\text{-Y}$, y cada Y es, independientemente, como se definió anteriormente.

Cp es, preferiblemente, ciclopentadienilo, indenilotetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituidos, como se definió anteriormente.

15 En un subgrupo adecuado de los compuestos de fórmula II, cada Cp soporta, independientemente, 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes como se definió anteriormente, preferiblemente 1, 2 ó 3, como por ejemplo 1 ó 2 sustituyentes, que preferiblemente se seleccionan de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ (en el que el anillo arilo solo, o como una parte de otro resto puede además estar sustituido como se indicó anteriormente), $-\text{OSiR}''_3$, en el que R'' es como se indicó anteriormente, preferiblemente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$.

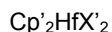
20 R, si está presente, es preferiblemente metileno, etileno o un puente de sililo, por lo que el sililo se puede sustituir como se definió anteriormente, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos. Preferiblemente, R'' es distinto del hidrógeno.

25 Un subgrupo específico incluye los bien conocidos metallocenos de Zr, Hf y Ti, con dos ligandos $\eta\text{-5}$ que pueden ser ligandos ciclopentadienilo con puente o sin puente, opcionalmente sustituidos con, por ejemplo, siloxilo, o alquilo (por ejemplo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ como se definió anteriormente, o con dos ligandos indenilo con puente o sin puente, opcionalmente sustituidos en cualquiera de los restos en forma de anillo con, por ejemplo, siloxilo o alquilo, como se definió anteriormente, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o $-\text{SiMe}_2$.

30 La preparación de los metallocenos se puede llevar a cabo de acuerdo con, o análogamente a, los métodos conocidos a partir de la bibliografía, y está dentro de los conocimientos de un experto en este campo. Por eso, para la preparación, véase por ejemplo el documento EP-A-129368; para ejemplos de compuestos en los que el átomo metálico soporta un ligando $-\text{NR}''_2$, véanse entre otros en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación, véase también, por ejemplo, los documentos EP-A-260130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423101 y EP-A-537130.

35 Como alternativa, en un subgrupo más de compuestos de metaloceno, el metal soporta un grupo Cp, como se definió anteriormente, y además un ligando η1 o η2 , en el que dichos ligandos pueden tener, o no tener, un puente con cada uno de los otros. Estos compuestos están descritos, por ejemplo, en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia.

Otros metallocenos preferidos incluyen los de la fórmula (I)



en la que cada X' es halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, bencilo o hidrógeno;

40 Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, opcionalmente sustituido por un grupo, o grupos, hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, y que opcionalmente tengan un puente, por ejemplo a través de una unión etileno o dimetilsililo. Se prefieren en particular del dicloruro de bis(n-butilciclopentadienilo)hafnio y el bis(n-butilciclopentadienil)hafnio-dibencilo.

45 Los procatalizadores de metaloceno generalmente se usan como parte de un sistema catalizador que incluye también un cocatalizador o un activador del catalizador, por ejemplo un aluminóxano (por ejemplo, metilaluminóxano (MAO), hexaisobutilaluminóxano y tetraisobutilaluminóxano) o un compuesto de boro (por ejemplo, un compuesto de fluoroboro, tal como el trifenilpentafluoroboro o el tetrafenilpentafluoroborato de trifenilcarbenio $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}+\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$). La preparación de semejante sistema catalizador es bien conocida en la técnica.

50 Si se desea, el procatalizador, la mezcla procatalizador/cocatalizador o un producto de reacción procatalizador/cocatalizador se puede usar en forma no soportada o puede precipitarse y usarse como tal. Una forma factible para producir el sistema catalizador se basa en la tecnología de emulsiones, en la que se usa un soporte no externo, pero el catalizador sólido se forma por solidificación de las gotitas de catalizador dispersas en una fase continua. El

método de solidificación y más metalocenos factibles están descritos, por ejemplo, en el documento WO03/051934 que se incorpora aquí como referencia.

5 El activador es un compuesto que es capaz de activar el componente de metal de transición. Los activadores útiles son, entre otros, alquilos de aluminio, y compuestos de alcoxi-aluminio. Los activadores especialmente preferidos son los alquilos de aluminio, en particular los trialquilos de aluminio, tales como el trimetil-aluminio, trietil-aluminio y tri-isobutil-aluminio. El activador se usa, habitualmente, en exceso respecto al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa un alquilo de aluminio como un activador, la relación molar del aluminio en el activador respecto al metal de transición en el componente del metal de transición es de 1 a 500 mol/mol, preferiblemente de 2 a 100 mol/mol, y en particular de 5 a 50 mol/mol.

10 También es posible usar junto con los dos componentes anteriormente mencionados diferentes co-activadores, modificadores y similares. Por eso se pueden usar dos o más compuestos de alquil-aluminio, o los componentes del catalizador se pueden combinar con diferentes tipos de éteres, ésteres, éteres de silicio, y similares, para modificar la actividad y/o la selectividad del catalizador, como se conoce en la técnica.

15 Unas combinaciones adecuadas de componente de metal de transición y activador están descritas, entre otros, en los ejemplos del documento WO 95/35323.

Se pueden usar cocatalizadores, soportes/vehículos, donantes de electrones, etc.

Formación de películas y propiedades

20 El polímero MDPE multimodal de la invención se conforma, preferiblemente, en películas. Por eso, una película de la presente invención comprende al menos una capa, capa que comprende el polímero MDPE multimodal sólo o con más, por ejemplo uno o dos, componentes poliméricos y, opcionalmente, junto con aditivos convencionales usados en la producción de películas, como se define más adelante. Por eso, las películas de la presente invención pueden comprender una única capa (es decir, monocapa) o pueden ser multicapas (por ejemplo, comprenda 2 a 7 capas). Las películas multicapas comprenden habitualmente, preferiblemente, 2 a 5 capas, especialmente 2 a 3 capas.

25 Las películas se pueden hacer mediante cualquier procedimiento convencional de extrusión de películas conocido en la técnica, que incluyen la extrusión de película soplada y de película colada. Así, la película puede producirse mediante extrusión a través de una boquilla anular y el soplado para dar una película tubular formando una burbuja que se aplasta entre rodillos prensadores después de la solidificación. Esta película puede luego ser rajada, cortada o convertida (por ejemplo, plegada en forma de fuelle) según se desee. En este aspecto, se pueden usar técnicas convencionales de producción de películas. Si la película es una película multicapas, entonces las diversas capas están habitualmente coextruidas. El experto sabrá las condiciones adecuadas de extrusión.

30 Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. El espesor de la película no es crítico, y depende del uso final. Por eso, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 μm o menos, habitualmente 6 a 200 μm , preferiblemente 10 a 180 μm , por ejemplo 20 a 150 μm o 20 a 120 μm . Si se desea, el polímero de la invención posibilita espesores de menos de 100 μm , por ejemplo menos de 50 μm . También se pueden producir películas de la invención con espesores de incluso menos de 20 μm mientras que mantiene buenas propiedades mecánicas.

35 Como se mencionó anteriormente, las películas de la invención tienen buenas propiedades de capacidad de tratamiento y pueden posibilitar la reducción del espesor de la película y aumentar así la velocidad de producción del procedimiento de preparación de la película.

40 Se ha descubierto que el polímero de la invención permite la formación de películas que tienen un equilibrio ideal de propiedades. Tienen excelentes propiedades ópticas y se tratan fácilmente. En particular, las películas exhiben una baja dispersión de la luz.

45 La película preparada usando el polímero MDPE de la invención exhibe excelentes propiedades de dispersión de la luz como se definió anteriormente, propiedades de dispersión de la luz que son comparables o están mejoradas con respecto a las propiedades de dispersión de la luz de las películas de LLDPE convencionales.

50 Las películas de la invención, por ejemplo películas monocapa, se pueden laminar sobre capas barrera como es conocido en la técnica. Para aplicaciones, por ejemplo, en medicina y alimentación, puede ser necesario incorporar una capa barrera, es decir una capa que sea impermeable al agua y al oxígeno, a la estructura de la película. Esto se puede conseguir usando técnicas convencionales de laminación. Son conocidas las capas barrera adecuadas e incluyen poliamida, etileno-alcohol vinílico, PET y capas metalizadas con Al.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona, por lo tanto, un producto en forma de lámina que comprende una película, como se definió aquí anteriormente, laminado sobre una capa barrera.

En una realización semejante, puede ser conveniente laminar la capa barrera sobre dos películas monocapa como las aquí descritas anteriormente, formando por ello una estructura de 3 capas en la que la capa barrera forma la capa de en medio.

- 5 Las películas de la invención tienen una amplia variedad de aplicaciones pero son de particular interés en el envasado de alimentos y de bebidas, bienes de consumo e industriales, equipos médicos y en envasados resistentes. Las aplicaciones específicas incluyen revestimientos industriales, sacos para fletes en duras condiciones, bolsas de transporte, bolsas de pan y bolsas para frigoríficos.

Otros componentes

- 10 El polietileno multimodal de la invención se emplea habitualmente en películas junto con cualquier otro componente. Otros componentes poliméricos incluyen polímeros LDPE, LLDPE o HDPE. También se pueden emplear mezclas de polietilenos multimodales de la invención. La composición puede contener también aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizantes frente a la radiación UV, eliminadores de ácidos, agentes nucleantes, agentes anti-bloqueadores, así como agentes para tratar polímeros (PPA) (del inglés; polymer processing agent).

Los polímeros LDPE que se pueden usar tienen, preferiblemente, las siguientes propiedades:

- 15 El polímero LDPE puede tener una densidad de 920-935 kg/m³, especialmente 918 a 930 kg/m³, por ejemplo 920 a 930 kg/m³. El MFR₂ del LDPE puede variar de 0,3 a 4 g/10 minutos, por ejemplo 0,2 a 2,5 g/10 minutos, por ejemplo 0,2 a 2,0 g/10 minutos. Los LDPE se pueden conseguir comercialmente de Borealis y otros suministradores.

Los polímeros LLDPE que se pueden usar tienen una densidad inferior a 925 kg/m³.

- 20 El polímero LLDPE se puede formar a partir de etileno junto con al menos un comonomero de alfa-olefina C₃-C₁₂, por ejemplo buteno, hexeno u octeno. Preferiblemente, el LLDPE es un copolímero de etileno-hexeno, copolímero de etileno-octeno o copolímero de etileno-buteno. La cantidad de comonomero incorporado en el copolímero LLDPE es, preferiblemente, de 0,5 a 12% en moles, por ejemplo de 1 a 10% en moles, especialmente de 1,5 a 8% en moles. El MFR₂ (caudal de la masa fundida ISO 1113, a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) del polímero LLDPE estará preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/10 minutos, preferiblemente de 0,05 a 10 g/10 minutos, más preferiblemente de 0,1 a 6,0 g/10 minutos. En algunas realizaciones, puede ser deseable un MFR₂ de menos de 3,0 g/10 minutos.

Está dentro del alcance de la invención, para el polietileno multimodal de la invención, combinarse con un LLDPE multimodal, por ejemplo un LLDPE bimodal.

- 30 Los LLDPE adecuados se pueden producir análogamente al procedimiento de polimerización descrito anteriormente para el polietileno multimodal ajustando las condiciones del procedimiento, como por ejemplo el etileno, la alimentación de comonomero e hidrógeno, las presiones de polimerización y las temperaturas, etc., de una manera conocida, para proporcionar las propiedades del LLDPE deseadas, incluyendo los valores de la densidad y del MFR.

También se pueden conseguir comercialmente de Borealis y otros suministradores, LLDPE útiles basados en catalizadores de metalloceno y basados en catalizadores de Ziegler-Natta.

- 35 Aunque se mencionan los LDPE y LLDPE, podrían estar presentes otros polímeros que incluyeran otros polímeros HDPE, homopolímeros o copolímeros aleatorios de propileno, polímeros de bloque heterofásicos de propileno, por ejemplo caucho de etileno-propileno.

- 40 Por consiguiente, el MDPE multimodal de la invención se puede usar solo, es decir en ausencia de otros componentes poliméricos, o como una mezcla con uno o más de otros componentes poliméricos en diferentes aplicaciones finales tales como una capa de una película. En mezclas, la cantidad del MDPE multimodal es, preferiblemente, al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso.

- 45 Para la formación de películas usando una mezcla de polímeros, por ejemplo un polietileno multimodal de la invención, en combinación con otro componente polimérico, o simplemente con aditivos estándar, es importante que los diferentes componentes poliméricos se mezclen íntimamente antes de la extrusión y el soplado de la película, ya que de lo contrario hay riesgo de heterogeneidades, por ejemplo geles, que aparecen en la película. Por eso, se prefiere especialmente mezclar a fondo los componentes, por ejemplo usando un extrusor de doble husillo, preferiblemente un extrusor con giro en sentido contrario, antes de la extrusión y el soplado de la película. También se puede obtener suficiente homogeneidad seleccionando el diseño del husillo para el extrusor de películas, de forma que se diseñe para efectuar una buena mezcla y homogeneización.

- 50 La invención se describirá ahora haciendo referencia a las siguientes Figuras y ejemplos no limitadores.

La Figura 1 es una curva GPC para los componentes y el polímero multimodal final de la prueba (ejemplo 1).

La Figura 2 muestra una comparación de la dispersión relativa de la luz (% de dispersión/ μm) frente a la densidad, para diversos polímeros descritos en los Ejemplos 1 y 2.

Métodos de determinación

5 A no ser que se establezca lo contrario, se prepararon muestras de películas usadas en las medidas para definir las propiedades anteriores y las dadas más adelante de las películas, según se describió con el título "Preparación de las muestras de películas".

La densidad de los materiales se mide según ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como gradiente líquido. La velocidad de enfriamiento de las placas al cristalizar las muestras fue de 15°C/minuto. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

10

MFR₂ y MFR₂₁ se miden según ISO 1133, a 190°C, con cargas de 2,15 y 21,6 kg, respectivamente.

15

La dispersión de la luz se mide según ASTM D 1003. La dispersión relativa de la luz se calcula dividiendo el % de dispersión de luz de una muestra de la película por el espesor de la película (% de dispersión de la luz/ μm). La muestra de película era una muestra de película soplada, preparada como se describió bajo el título "Preparación de las muestras de películas".

Pesos moleculares, distribución de los pesos moleculares, Mn, Mw, MWD

Mw/Mn/MWD se miden mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), según el siguiente método:

20

El peso molecular medio ponderado, Mw, y la distribución de los pesos moleculares (MWD = Mw/Mn, en la que Mn es el peso molecular medio numérico, y Mw es el peso molecular medio ponderado) se mide mediante el método basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus, equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro conectado, con columnas 3 × HT6E *styrageI* de Waters (divinilbenceno) y 1,2,4,-triclorobenceno (TBC, estabilizado con 250 mg/l de 2.6-di-terc-butil-4-metilfenol) como disolvente, a 140°C y un caudal constante de 1 ml/minuto. Se inyectaron 500 μl de solución de la muestra por análisis. El conjunto de la columna se calibró usando una calibración universal (según ISO 16014-2:2003) con patrones de poliestireno (PS) con una MWD estrecha, en el intervalo de 1,05 kg/mol a 11600 kg/mol, se usaron constantes de Mark Houwink para el poliestireno y el polietileno (K: $9,54 \times 10^{-5}$ dl/g y a: 0,725 para el PS, y K: $3,92 \times 10^{-4}$ dl/g y a: 0,725 para el PE). Todas las muestras se prepararon disolviendo 0,5 - 3,5 mg de polímero en 4 ml (a 140°C) de TBC estabilizado (del mismo que la fase móvil) y se mantuvieron durante 2 horas a 140°C y durante otras 2 horas a 160°C, con agitación adicional antes introducir la muestra en el instrumento GPC.

25

30

El contenido de comonomero se determinó mediante RMN C¹³. Los espectros de RMN C¹³ de los polímeros se registraron en un espectrómetro Bruker 400MHz, a 130°C, a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno-d6 (90/10 peso/peso).

Preparación de las muestras de películas.

35

Se usó el siguiente método de preparación de películas para preparar las películas sopladas usadas como muestras de películas para determinar las propiedades generales de las películas, según se definió anteriormente y se define más adelante en los ejemplos:

Las películas se prepararon mediante extrusión de películas sopladas sobre una línea de producción de películas ANKUTEC, a pequeña escala, usando las siguientes condiciones:

40

Condiciones de soplado: Las composiciones poliméricas se soplaron para formar películas de un espesor de aproximadamente 40 μm en una línea de producción comercial de soplado de películas, Ankutec, usando las siguientes condiciones:

Productividad	5,6 kg/h
Diámetro de la boquilla	1,5 mm
Abertura de la boquilla	50 mm
45 Velocidad del husillo	90 rpm
Perfil de temperaturas	180-180-200-200-200-200-200-200°C
Velocidad de bobinado	8 m/minuto
FLH, (altura de la línea de enfriamiento)	250 mm

BUR, (relación de expansión por soplado) 1:3,5

Anchura de la película 275 mm

Ejemplos

Preparación del catalizador:

5 Ejemplo de preparación del catalizador

Complejo: El complejo catalizador usado en el ejemplo de polimerización era un bis(n-butil-ciclopentadienilo)hafnio-dibencilo, $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ soportado sobre sílice, y se preparó como se describió en "Preparación del catalizador. Ejemplo 2" del documento WO2005/002744. Se preparó el complejo de partida, dicloruro de bis(n-butil-ciclopentadienilo)hafnio, como se describió en "Preparación del catalizador. Ejemplo 1" de dicho documento WO2005/002744.

10 Sistema de catalizador activado; Se preparó la solución del complejo con 0,89 ml de tolueno, 38,2 mg de $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ y 2,80 ml de metilalumoxano al 30% en tolueno (MAO, suministrado por Albermale). El tiempo de precontacto fue de 60 minutos. La solución de complejo resultante se añadió lentamente sobre 2,0 g de sílice activado (soporte de sílice comercial, XPO2485A, que tenía un tamaño medio de partícula de 20 μm , suministrado por Grace). El tiempo de contacto fue de 2 h, a 24°C. El catalizador se secó bajo purga de nitrógeno durante 3 h, a 50°C. El catalizador obtenido tenía una relación Al/Hf de 200 mol/mol; Hf 0,40% en peso.

Ejemplo 1 y 2 – Propiedades ópticas mejoradas en una preparación experimental de densidad media

20 Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor a escala de banco de pruebas operado en forma semidiscontinua, equipado con un agitador de TEFLON modificado, junto con una boquilla rociadora industrial plana (ángulo de ensanchamiento de 40°, a $p = 300$ kPa para una distribución mejorada del comonomero, volumen del reactor = 8 l). especificaciones de la boquilla: tipo 400I, rociado estándar, H-VV, VeeJet, diámetro del orificio 0,66 mm, productor – Spraying Systems and Co. Todos los compuestos de partida (monómero, comonomero, hidrógeno y nitrógeno o propano) se introdujeron y se distribuyeron a través de la boquilla.

Polimerizaciones

25 Se elaboraron los polímeros bimodales usando las siguientes condiciones:

Etapa 1: Polimerización en suspensión (en isobutano) usando un catalizador de bis(n-butilciclopentadienilo)hafnio-dibencilo soportado en sílice, preparado como se describió anteriormente.

30 Las condiciones de la polimerización en suspensión en la etapa 1 imitan las condiciones de bucle (= reactor de bucle). El comonomero usado fue 1-buteno, cantidad 50-100 ml. El peso molecular del producto en suspensión se ajustó con un gas de mezcla que comprende 3080 ppm de hidrógeno. La presión parcial de etileno es de 620 kPa, la presión total = 2,1 MPa, el diluyente usado = isobutano. Temperatura del reactor = 85°C. A la conclusión de la primera etapa, se evaporó el diluyente, y la reacción pasó a la etapa 2.

Etapa 2: Polimerización en fase gaseosa para producir la fracción de peso molecular superior, con baja densidad

35 En la etapa 2, la polimerización se efectuó en el mismo reactor, pero como polimerización en fase gaseosa. El comonomero usado fue una mezcla de 1-buteno y 1-hexeno (relación volumétrica 1/1). El gas inerte usado para ajustar la presión total del reactor fue nitrógeno. La presión parcial del monómero (etileno) era de 620 kPa, la presión total = 2,1 MPa. Temperatura del reactor = 70°C.

En la Tabla 1 se da un sumario de todas las condiciones experimentales

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Reactor de suspensiones (= bucle): preparación del componente de LMW		
Cantidad de catalizador [g]	1,39	1,54
$T_{\text{reactor, suspensión}} [^{\circ}\text{C}]$	85	85
$P_{\text{etileno}} [\text{kPa}]$	620	620

ES 2 369 033 T3

P _{total} [MPa]	2,1	2,1
H ₂ [ppm en C2]	3080	3080
V _{buteno} [ml]	57	107
Tiempo ([minutos])	50	48
Densidad _{bucle} [kg/m ³]	947	940
MFR _{2 bucle} [g/10 minutos]	173	190
Mw (GPC) bucle [g/mol]	30000	30000
MWD bucle	3,0	2,7

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Reactor de fase gaseosa: preparación del componente de HMW		
T _{reactor, fase gaseosa} [°C]	70	70
P _{etileno} [kPa]	620	620
P _{total} [MPa]	2,1	2,1
H ₂ [ppm en C2]	0	0
V _{buteno + hexeno} [ml]	164	180
Tiempo ([minutos])	74	93
Volumen _{comonómero total} [ml]	221	287
Tiempo _{total} [minutos]	124	141
Producción [g]	2420	2480
Productividad [g/g]	1741	1610
Actividad [kg/g·h]	0,8	0,7
Composición del polímero PE bimodal final		
Densidad _{final} [kg/m ³]	931	932
MFR _{2 final} [g/10 minutos]	1,1	1,1
Mw (GPC) final [g/mol]	125000	140000
MWD final	6,6	7,0

Tabla 1. Condiciones experimentales usadas para la preparación de muestras de películas bimodales con densidad media y excelentes propiedades ópticas.

5 Los contenidos y relaciones de comonómeros de los ejemplos 1 y 2, se dan a continuación.

Ejemplo 1:

Componente de LMW: suspensión (condiciones de bucle)

- comonomero: buteno, 1% en moles

Polímero MDPE bimodal final:

- contenido global de comonomeros: buteno, 1,5% en moles, y hexeno, 0,2% en moles

- 5 - contenido total de comonomeros de 1,7% en moles

relación: contenido de comonomero (% en moles) del componente de LMW/contenido total de comonomeros (% en moles) del MDPE final, de 0,6

Ejemplo 2:

Componente de LMW: suspensión (condiciones de bucle)

- 10 - comonomero: buteno, 1,6% en moles)

Polímero MDPE bimodal final:

- contenido global de comonomeros: buteno, 1,1% en moles, y hexeno, 0,4% en moles

- contenido total de comonomeros de 1,5% en moles

- 15 relación: contenido de comonomero (% en moles) del componente de LMW/contenido total de comonomeros (% en moles) del MDPE final, de 1,1

Análisis del polímero: curvas GPC

- 20 Las muestras de polímeros descritas en esta invención presentan una distribución de pesos moleculares bimodal pronunciada (Figura 1). La suspensión convertida en polímero tiene un peso molecular de alrededor de 30.000, con un correspondiente MFR₂ de 173 – 190 g/10 minutos. El polímero de la película final presenta un peso molecular entre 125.000 y 140.000 g/mol, con valores de MFR₂ alrededor de 1 g/10 minutos.

El pico de la fase gaseosa está claramente separado del pico de la suspensión unimodal, lo que indica una estrecha distribución de pesos moleculares. El cálculo de las distribuciones de los pesos moleculares de la fase gaseosa convertida en polímero revela una MDW = 2 – 4 g/mol (Mw = 300.000 g/mol).

- 25 Las muestras de polímeros de los ejemplos 1 y 2 presentan curvas GPC en ambas etapas de la polimerización, en suspensión y en fase gaseosa.

Propiedades ópticas

- 30 Las muestras de películas de los ejemplos 1 y 2 de la invención, y los ejemplos de referencia, se prepararon según el método descrito anteriormente en "Preparación de las muestras de películas" y se analizaron con respecto a la dispersión de la luz. Las composiciones poliméricas usadas para la comparación fueron referencias de polímeros unimodales y bimodales que se pueden conseguir comercialmente (preparados usando un catalizador de metaloceno). El polímero y las propiedades ópticas de los ejemplos 1 y 2, y de los ejemplos de referencia se dan en la Tabla 2.

Aunque aumente la densidad, las propiedades ópticas, sorprendentemente, se podrán retener (ejemplos 1, 2, Figura 2). En la tabla 2 se proporciona una comparación completa de los datos ópticos.

Tabla 2

	Polímero	Densidad [kg/m ³]	Dispersión de la luz [%]	Espesor [μm]	Dispersión/espesor [%/μm]
Ejemplo 1	Invencción, bimodal	931,2	38,1	40	0,95
Ejemplo 2	Invencción, bimodal	932,4	50,8	48	1,06
Referencias	mLLDPE 4 unimodal	928,6	63,3	40	1,58
	mLLDPE 2 unimodal	922	45,6	43	1,06
	mLLDPE 3 unimodal	927	44	44	1,00
	LLDPE 1 unimodal	918,2	52,7	47	1,12

5 Los ejemplos 1 y 2 de la invención, con una distribución bimodal de pesos moleculares, densidad media y la distribución de comonomeros reivindicadas dan excelentes propiedades ópticas (bajas relaciones de dispersión de la luz/espesor). Los parámetros ópticos son inesperadamente mejores que algunas referencias unimodales de densidad inferior, y mejores que el material de referencia bimodal de LLDPE.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media que se puede obtener usando un catalizador de sitio único, que comprende al menos:
- 5 (A) un componente de peso molecular inferior (LMW) que es un copolímero de etileno con al menos un comonómero, y
- (B) un componente de peso molecular superior (HMW) que es un copolímero de etileno con al menos un comonómero; en el que
- dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene una densidad de más de 925 kg/m^3 ; y
- 10 la relación entre el contenido de comonómero, en % en moles, presente en el componente (A) de LMW y el contenido de comonómero total, en % en moles, presente en el polímero multimodal de polietileno de densidad media es superior a 0,3.
2. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según la reivindicación 1, que tiene una densidad de 930 a 940 kg/m^3 .
- 15 3. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, que tiene un MFR_2 de $0,5$ a 3 g/10 minutos .
4. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, que es bimodal.
5. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, donde el componente de LMW es un copolímero de etileno y buteno
- 20 6. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, donde el componente de HMW es un copolímero de etileno, buteno hexeno.
7. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, donde el contenido de comonómero total del polímero es de 1 a 3% en moles.
- 25 8. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, que tiene una relación de dispersión de la luz/espesor ($\%/ \mu\text{m}$) de menos de $1,6$.
9. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, que tiene una relación de dispersión de la luz/espesor ($\%/ \mu\text{m}$) de menos de $1,1$.
10. Un polímero de polietileno multimodal de densidad media según cualquier reivindicación precedente, en el que la relación entre el contenido de comonómero, en % en moles, presente en el componente (A) de LMW y el contenido de comonómero total, en % en moles, presente en el polímero de polietileno multimodal de densidad media es de $0,5$ a $1,1$.
- 30 11. Una composición polimérica que comprende el polímero de polietileno multimodal de densidad media, según las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una película formada a partir del polímero de polietileno multimodal de densidad media, según las reivindicaciones 1 a 10.
- 35 13. Una película según la reivindicación 12, que tiene una relación de dispersión de la luz/espesor ($\%/ \mu\text{m}$) de menos de $1,1$.
14. Un procedimiento para la preparación de un polietileno multimodal de densidad media, según las reivindicaciones 1 a 10, que comprende, en una primera etapa en fase líquida, polimerizar etileno y, opcionalmente, al menos una alfa-olefina $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único para formar un componente de LMW y, a continuación, polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ en la fase gaseosa usando, preferiblemente, el mismo catalizador de sitio único, preferiblemente en presencia del producto de reacción obtenido a partir de la primera etapa en fase líquida, para formar un componente de HMW.
- 40 15. El uso de un polímero, composición o película multimodal de densidad media, según las reivindicaciones 1 a 13, en envasados, por ejemplo en el envasado de alimentos.
- 45

Figura 1

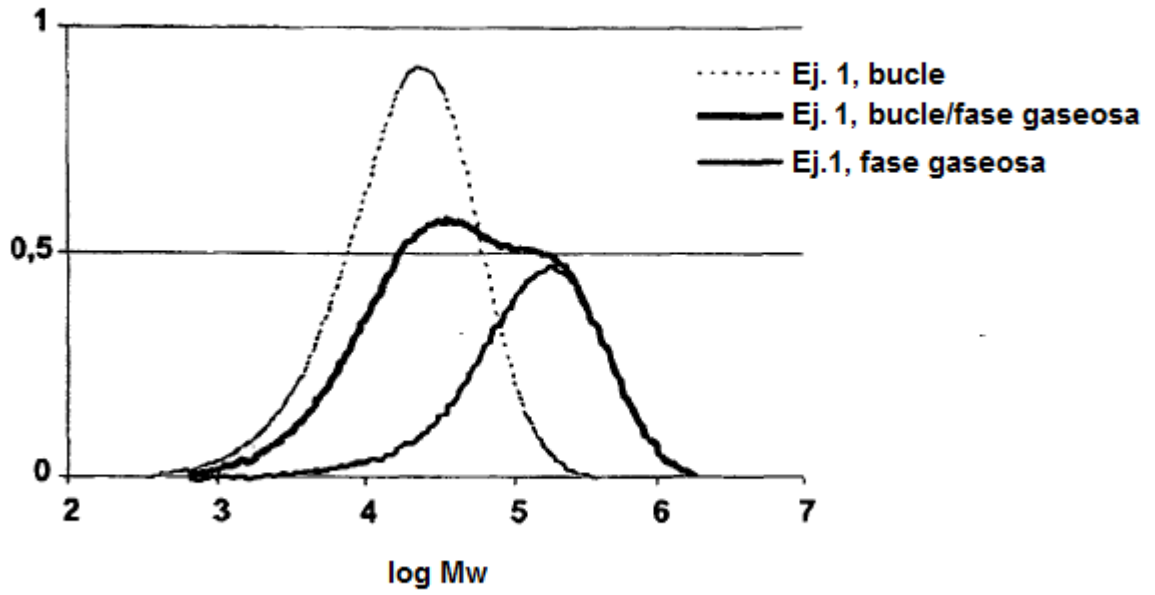


Fig. 1

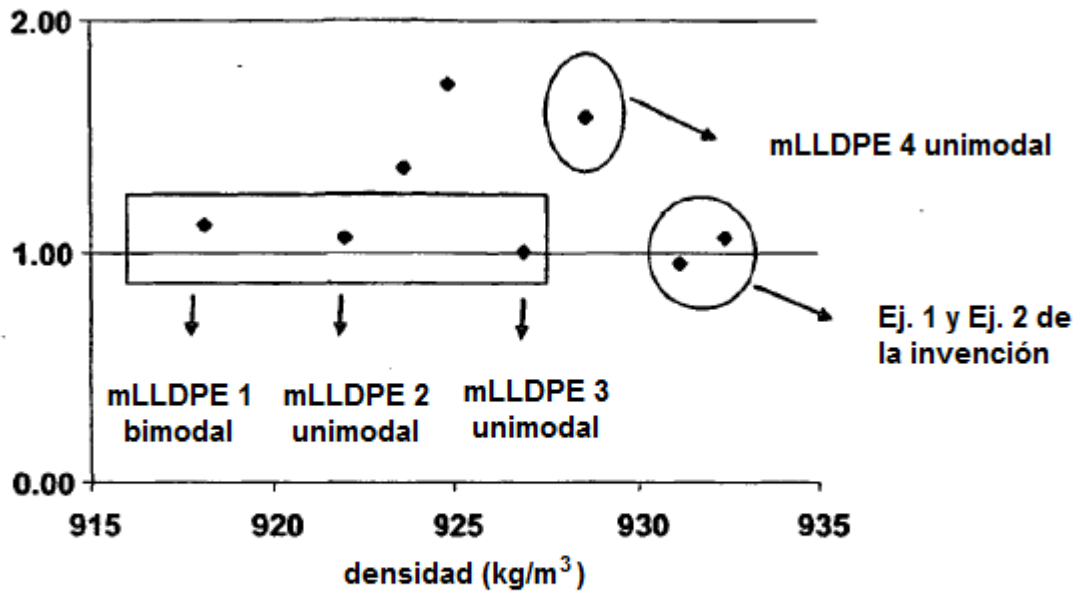


Fig. 2