

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 158**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/06** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707239 .3**  
96 Fecha de presentación: **24.01.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2106421**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **Composición de polímero de polietileno multimodal de densidad media**

30 Prioridad:  
**25.01.2007 EP 07250306**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**HELLAND, Irene y**  
**SKAR, Merete**

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

ES 2 380 158 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**

Composición de polímero de polietileno multimodal de densidad media

Esta invención se refiere a un polímero de polietileno multimodal de densidad media (denominado en la presente invención MDPE multimodal) y a películas que comprenden dicho MDPE multimodal.

- 5 Es conocido que un polímero bimodal ofrece ciertas ventajas con respecto a un polímero multimodal, en particular en lo que se refiere a su procesabilidad. Los polímeros bimodales tienden a tener amplias distribuciones de pesos moleculares lo que permite que las condiciones de procesamiento sean más rigurosas que las normalmente empleadas cuando se emplean polímeros unimodales.
- 10 Desgraciadamente, el aumento de la procesabilidad se asocia con una reducción de las propiedades ópticas de las películas formadas a partir del polímero. Asimismo, el aumento de densidad necesario para lograr una alta rigidez de un polímero bimodal causa una reducción de las propiedades ópticas y algunas propiedades mecánicas, por ejemplo, la resistencia al impacto.
- Por eso, el problema al que se enfrentan los fabricantes de películas es que al tratar de mejorar una propiedad, otra propiedad igualmente importante tiende a verse afectada perjudicialmente.
- 15 En el documento WO02/055569, los autores tratan de maximizar las propiedades ópticas y mecánicas usando polímeros lineales de baja densidad (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene) formados mediante el uso de catalizadores de metaloceno. Sin embargo, los polímeros de LLDPE usados son unimodales y tienen, por tanto, una estrecha distribución de pesos moleculares, de ahí su mala procesabilidad.
- 20 El documento WO94/26816 trata de resolver el problema de la mala procesabilidad de polímeros de LLDPE de metaloceno, proponiendo su fabricación en fase gaseosa usando soportes. De nuevo, sin embargo, no se hace ninguna sugerencia en cuanto al uso de polietileno multimodal.
- El documento WO99/14271 se describen interpolímeros de etileno con estrecha Mw/Mn y con determinadas propiedades de fraccionamiento por aumento de la temperatura de elusión (TREF, del inglés temperature rising elution fractionation) para usar como, por ejemplo, en bolsas para cubo de basura.
- 25 El documento WO2006/037603 describe películas multicapa en las que la capa central comprende LLDPE multimodal de tipo Ziegler-Natta.
- El documento WO2004/011546 describe una película retráctil fabricada a partir de una mezcla de homopolímero/copolímero de tipo Ziegler-Natta.
- 30 El documento US2003/088021 describe composiciones de mezcla de etileno de alta densidad, basadas en una combinación de homopolímero y copolímero para una amplia variedad de aplicaciones.
- El documento EP1655339 describe polietilenos multimodales de tipo Ziegler-Natta obtenibles a alta actividad catalítica.
- El documento EP1375584 describe películas transpirables formadas a partir de polietileno bimodal con carga.
- 35 El documento EP1555292 describe revestimientos de extrusión que se forman usando polietileno multimodal de alta densidad.
- En documento EP1598378 describe un procedimiento para la fabricación de un polietileno multimodal usando un catalizador de sitio único.
- El documento WO99/51649 describe composiciones de polietileno multimodal de alta densidad para fabricar películas, ejemplificando polímeros de tipo Ziegler-Natta.
- 40 Muchos inventores han buscado, por tanto, maximizar las propiedades de las películas que obtienen mezclando componentes. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE) da lugar a películas con excelentes propiedades ópticas (baja dispersión de luz, alto brillo) y se puede procesar a bajas temperaturas y presiones, aunque, las películas fabricadas a partir de LDPE poseen baja rigidez.
- 45 Las propiedades ópticas se han mejorado mediante el uso de polietilenos lineales de baja densidad producidos usando metalocenos (mLDPE), pero a expensas de la procesabilidad. También, se compromete la estabilidad de burbuja durante el soplado de películas.
- Por tanto, se han propuesto en la técnica diversas mezclas de estos materiales, para tratar de maximizar el rendimiento de las películas combinando las ventajosas propiedades de ciertos polímeros. Así, por ejemplo, LDPE y mLDPE se han mezclado para formar películas. Sin embargo, cuando se emplean mezclas de polímeros, existe un

problema potencial de compatibilidad polimérica, por ejemplo, de si se forma o no, una mezcla homogénea entre los componentes.

5 Asimismo, existe una creciente tendencia en la industria de que los usuarios finales sean los que dicten las propiedades de los polímeros. En aplicaciones de películas, los usuarios finales quieren habitualmente mayor rigidez. Una mayor rigidez se logra normalmente aumentando la densidad. Es bien conocido, sin embargo, que al aumentar la densidad del polímero se reducen, tanto las propiedades mecánicas como las propiedades ópticas.

Existe, por tanto, la necesidad de encontrar un polímero que pueda proporcionar el necesario equilibrio de propiedades, sin tener que recurrir automáticamente a mezclas de polímeros mecánicas.

10 El objeto de la presente invención, es proporcionar materiales poliméricos con una inesperadamente mejor combinación de propiedades, que ofrezcan una alternativa deseable para muchas aplicaciones de películas.

15 Los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente, que un polímero de polietileno multimodal de densidad media (MDPE multimodal) con determinado contenido y distribución de comonomeros según se define a continuación, proporciona películas con excelentes propiedades mecánicas. Ventajosamente, el polímero de polietileno de la invención tiene una densidad aumentada, es decir, una rigidez aumentada, al mismo tiempo que se mantienen, o incluso se mejoran, las propiedades mecánicas en comparación con las de LLDPE.

Preferiblemente también, las propiedades ópticas del MDPE multimodal de la invención, están al mismo nivel o incluso aumentadas, en comparación con las propiedades ópticas del LLDPE. Asimismo, las propiedades ópticas del MDPE multimodal de la invención, también puede ser mejor en comparación con materiales de MDPE unimodal de la técnica anterior.

20 Por tanto, la invención proporciona un procedimiento para la fabricación de una película que comprende un polímero de polietileno multimodal de densidad media, comprendiendo dicho procedimiento:

polimerizar etileno en presencia de un catalizador de sitio único con la finalidad de formar:

(A) un componente de homopolímero de polietileno de peso molecular inferior (LMW); y

25 polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina  $C_3-C_{12}$  en presencia de un catalizador de sitio único y en presencia del componente (A) con la finalidad de formar:

(B) un componente de copolímero de polietileno de peso molecular superior (HMW) que es un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina  $C_3-C_{12}$ ;

30 para así formar un polímero de polietileno multimodal de densidad media con una densidad de 925 a 940  $kg/m^3$  y un contenido de comonomero de 0,5% en moles a menos de 2,5% en moles y con una distribución de pesos moleculares  $M_n/M_w$  de 3 a 8;

y formar con dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media una película con una resistencia al impacto por caída de dardo (F50 ISO 7765/1 método A) superior a 800 g y una relación de dispersión de luz a espesor inferior a 1,5%/μm.

35 Preferiblemente, al menos 6% en peso de dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior, calculado en base al peso total de las fracciones poliméricas cristalizables, según se determina usando análisis TREF en el intervalo de 20°C a 135°C.

40 Inesperadamente, el polímero de MDPE multimodal con un bajo contenido de comonomero (por ejemplo, medido según análisis TREF o a través del contenido real de comonomero) que está presente en el componente de HMW, proporciona excelentes propiedades mecánicas expresadas, entre otras, como resistencia al impacto. Preferiblemente, las películas de MDPE multimodal de la invención tienen un ventajoso equilibrio de propiedades entre resistencia al impacto y propiedades ópticas expresadas en términos de dispersión de luz y/o brillo.

Más preferiblemente, también la procesabilidad de dicho MDPE es excelente. Estas propiedades son altamente deseables en muchas aplicaciones de películas.

45 El procedimiento para la preparación de un polietileno multimodal según se definió antes en la presente invención, puede comprender una primera etapa en fase líquida, polimerizar etileno en presencia de un catalizador de polimerización para formar un componente de LMW y subsiguientemente, polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina  $C_3-C_{12}$  en fase gaseosa usando un catalizador de polimerización, preferiblemente, el mismo catalizador y en presencia de un producto de reacción obtenido a partir de la primera etapa en fase líquida, para formar un componente de HMW.

50 La película de polímero de polietileno multimodal de densidad media según se describió antes en la presente invención, se puede usar en envases, por ejemplo, para envasar alimentos.

El polímero de polietileno multimodal de densidad media (MDPE multimodal) usado en las películas de la invención tiene propiedades mejoradas de rigidez, resistencia al impacto y ópticas, en comparación con composiciones de MDPE de la técnica anterior.

5 El polímero de MDPE de la invención, se produce mediante el uso de un catalizador de sitio único. Por eso, todos los componentes del polímero de MDPE se producen usando tecnología de catalizador de sitio único. Aunque, los componentes individuales se pueden formar usando diferentes catalizadores de sitio único, se prefiere que todos los componentes del polímero de MDPE se preparen con el mismo catalizador de sitio único. De ahí que la invención proporcione una mezcla muy homogénea de componentes para formar el polímero de polietileno multimodal de densidad media de la invención.

#### 10 **Propiedades del componente de polietileno multimodal de densidad media**

Naturalmente, todas las características preferidas descritas previamente y posteriormente, se aplican generalmente al polímero de MDPE multimodal en cualquier combinación como grupo(s) preferido(s) de la invención.

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

20 Usualmente, un polímero de MDPE multimodal que comprende al menos dos fracciones de polietileno, producidas bajo diferentes condiciones de polimerización y que dan como resultado diferentes pesos moleculares (medios ponderales) y distribuciones de pesos moleculares de las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de diferentes fracciones poliméricas presentes en el polímero. Asimismo, por ejemplo, un polímero que consta sólo de dos fracciones se denomina "bimodal". La forma de la curva de distribución de pesos moleculares, es decir, la apariencia del gráfico de las fracciones de peso del polímero en función de su peso molecular, de un polietileno multimodal muestra dos o más máximos, o al menos se separan claramente, en comparación con las curvas de las fracciones individuales. Por ejemplo, si se produce un polímero en un procedimiento de múltiples etapas secuencial, usando reactores acoplados en serie y usando diferentes condiciones 25 de reactor, las fracciones poliméricas producidas en los diferentes reactores tendrán, cada una, su propia distribución de pesos moleculares y su propio peso molecular medio ponderal. Cuando se registra la curva de distribución de pesos moleculares de un polímero de este tipo, las curvas individuales de dichas fracciones se superponen a la curva de distribución de pesos moleculares para el producto polimérico total resultante, dando lugar generalmente a una curva con dos o más máximos claramente diferenciados.

30 En cualquier polietileno multimodal hay por definición un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). El componente de LMW tiene un peso molecular inferior al del componente de peso molecular superior. Preferiblemente, hay una diferencia de pesos moleculares de al menos 1.000, preferiblemente de al menos 5.000 entre los componentes.

El polietileno multimodal de la invención, es preferiblemente bimodal o trimodal, especialmente bimodal.

35 El polietileno de MDPE multimodal descrito, es también multimodal con respecto a la distribución de comonomero, puesto que un componente es homopolimérico y otro copolimérico. Por tanto, existen diferentes distribuciones de comonomero entre los componentes. Sin limitación de ninguna teoría, se cree que la presente distribución de comonomero mencionada antes, contribuye a la ventajosa combinación de densidad aumentada y buenas propiedades mecánicas del MDPE multimodal de la invención.

40 Las películas formadas en la invención, comprenden polímero de polietileno multimodal con una densidad en el intervalo de densidad media. El polietileno multimodal debe tener una densidad en el intervalo 925-940 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente en el intervalo de 929 a 936 kg/m<sup>3</sup> (ISO 1183).

45 El caudal de masa fundida (MFR<sub>2</sub>) del polímero de polietileno multimodal está normalmente en el intervalo de 5 g/10 min, más preferiblemente de 0,01 a 3 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 2,5 g/10 min, p. ej., de 0,5 a 1,5, p. ej., 1 g/10 min.

El caudal de masa fundida (MFR<sub>2,1</sub>) del LLDPE multimodal debe estar en el intervalo de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 100 g/10 min. El Mw del polietileno multimodal debe estar en el intervalo de 100.000 a 250.000, preferiblemente de 120.000 a 200.000. La relación Mw/Mn (peso molecular medio ponderal/peso molecular medio numérico) del polietileno multimodal debe ser inferior a 30, preferiblemente de 3 a 10, por ejemplo, de 4 a 8.

50 Puesto que el polietileno multimodal de densidad media de la invención contiene al menos componentes homopoliméricos y copoliméricos, éste se forma por tanto a partir de etileno junto con al menos un comonomero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub>, p. ej., 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el polietileno multimodal de densidad media de la invención es un copolímero binario, es decir, el polímero (y por tanto el componente de HMW también) contiene etileno y un comonomero, o es un terpolímero, es decir, el polímero (y por tanto también el componente de HMW) contiene etileno y dos comonomeros. Además, el componente copolimérico, se puede formar a partir de 55 etileno con tres o más comonomeros- Preferiblemente, el polietileno multimodal comprende un copolímero de etileno

con uno o dos de buteno, penteno, hexeno, hepteno u octeno. En una realización preferida el MDPE multimodal comprende un copolímero de etileno y hexeno, un copolímero de etileno y octeno o un copolímero de etileno y buteno, como el componente de HMW. En otra realización preferida el MDPE multimodal comprende un copolímero de etileno con buteno y hexeno.

- 5 La expresión “copolímero de etileno” se usa en este contexto para abarcar polímeros que comprenden unidades repetidas derivadas de etileno y al menos otro monómero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub>. Los copolímeros preferidos son binarios y comprenden un sólo comonómero, o son terpolímeros y comprenden dos comonómeros.

10 Por el contrario, la expresión “homopolímero de etileno” como se usa en la invención pretende abarcar polímeros que consisten esencialmente en unidades repetidas derivadas de etileno. Los homopolímeros, pueden comprender, por ejemplo, al menos 99,8%, preferiblemente la menos 99,9%, en peso de unidades repetidas derivadas de etileno.

En una realización altamente preferida el componente de LMW es un homopolímero y el componente de HMW es un copolímero binario de etileno o un terpolímero de etileno, preferiblemente un copolímero binario de etileno y hexeno, o de etileno y buteno.

- 15 La cantidad de comonómero presente en el polímero de polietileno multimodal de densidad media de la invención es preferiblemente inferior a 2,5% en moles, tal como inferior a 2,3% en moles, especialmente inferior a 2,2% en moles. La cantidad de comonómero en el MDPE de la invención es de al menos 0,5% en moles o superior, tal como 1% en moles o superior.

20 El análisis TREF es una técnica analítica que sirve para detectar la distribución de grados de cristabilidad de cadena de los polímeros semicristalinos. Esta técnica fracciona las cadenas poliméricas en base a la diferencia en sus microestructuras de cadena, que afectan sus grados de cristabilidad en disolución diluida y por lo que se refleja la distribución de comonómero. Se prefiere, por tanto, que al menos 6% en peso de dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media se eluya según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior, calculado en base al peso total de las fracciones de polímero cristalizables, cuando se determina usando análisis TREF en el intervalo de 20 a 135°C. Preferiblemente, al menos 8% en peso de dicho polímero multimodal se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior, más preferiblemente al menos 10% en peso, especialmente al menos 15% en peso de dicho polímero multimodal se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior.

Normalmente, la cantidad de MDPE de la invención que se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior es de hasta 50% en peso.

- 30 El contenido de comonómero del componente de copolímero, es decir, el componente de HMW, presente en el MDPE multimodal de la invención es normalmente de 4,0% en moles o inferior, preferiblemente de 3,7% en moles o inferior, más preferiblemente de 3,6% en moles o inferior.

35 El componente de peso molecular inferior del polietileno multimodal tiene preferiblemente un MFR<sub>2</sub> de al menos 5 g/10 min, tal como de al menos 10 g/10 min. El límite superior del MFR<sub>2</sub> del componente de LMW no es crítico y es normalmente inferior a 300 g/10 min, tal como inferior a 200 g/10 min. El peso molecular del componente de peso molecular inferior, puede estar preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 50.000, p. ej., de 25.000 a 40.000.

La densidad del componente de LMW puede variar de 945 a 980 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 950 a 975 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente de 965 a 975 kg/m<sup>3</sup>.

- 40 El componente de peso molecular inferior puede formar preferiblemente de 30 a 70% en peso, p. ej., de 40 a 60% en peso del polietileno multimodal, y el componente de peso molecular superior forma de 70 a 30% en peso, p. ej., de 40 a 60% en peso.

El componente de peso molecular superior puede tener un MFR<sub>2</sub> inferior y una densidad inferior a la del componente de peso molecular inferior.

- 45 El componente de HMW puede tener una MFR<sub>2</sub> inferior a 1 g/10 min, preferiblemente inferior a 0,5 g/10 min, especialmente inferior a 0,2 g/10 min. La densidad del componente de HMW es normalmente inferior a 930 kg/m<sup>3</sup>, tal como 900-920 kg/m<sup>3</sup>. El peso molecular del componente de peso molecular superior, puede estar en el intervalo de 100.000 a 1.000.000, preferiblemente de 250.000 a 500.000.

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

El polímero de MDPE multimodal de la invención puede comprender hasta 10% en peso de dicho prepolímero de polietileno (que se puede obtener a partir de una etapa de prepolimerización bien conocida en la técnica). Donde hay presente un polímero prepolimerizado, el componente de 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 definidas antes.

5 Todos los componentes del polímero de 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 metallocenos o no metallocenos, preferiblemente de metallocenos. Los términos "metallocenos" y "no metallocenos" son bien conocidos en el campo de los polímeros. El polímero de MDPE de la invención, también se puede denominar en la invención como "polímero de MDPE producido en un sitio único", y cuando el catalizador de sitio único es un metalloceno, en ese caso se le puede denominar como polímero de mMDPE.

10 El polímero de MDPE multimodal de la invención, es una mezcla *in situ* de los componentes de polietileno, que comprende al menos el componente (A) de LMW y el componente (B) de HMW. La expresión "mezcla *in situ*" es bien conocida 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, formados antes.

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

15 Los polímeros multimodales de polietileno se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización en dos o más etapas. Es importante asegurar que los componentes con pesos moleculares superiores e inferiores se mezclen perfectamente antes de la extrusión. Esto se logra de forma muy ventajosa usando un procedimiento de múltiples etapas.

20 Preferiblemente, el polietileno multimodal se produce en una polimerización de dos etapas, usando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metalloceno. Por tanto, se pueden emplear dos reactores de suspensión o dos reactores de fase gaseosa. Preferiblemente, sin embargo, el polietileno multimodal se prepara usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle, seguida de una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

25 Un sistema reactor de bucle - reactor de fase gaseosa está comercializado por Borealis como un sistema reactor BORSTAR. Cualquier polietileno multimodal para uso en la capa externa se forma por tanto, preferiblemente, en un procedimiento de dos etapas que comprende una primera polimerización en suspensión y en bucle, seguida de una polimerización en fase gaseosa. Este procedimiento de múltiples etapas se describe, por ejemplo, en el documento EP517868.

30 Las condiciones usadas en tales procedimientos son bien conocidas. Para reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará, generalmente, en el intervalo de 60 a 110°C (p. ej., 85 - 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el intervalo de 5 a 80 bares (p. ej., 50 - 65 bares), y el tiempo de residencia estará generalmente en el intervalo de 0,3 a 5 horas (p. ej., de 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 alimenta preferiblemente hidrógeno en el reactor para que funcione como un regulador del peso molecular.

35 Si se emplean reacciones en fase gaseosa, en ese caso las reacciones son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 115°C,
- la presión está dentro del intervalo de 10 a 60 bares, preferiblemente entre 10 y 40 bares,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa en moles de una manera conocida, *per se*,
- 40 - el tiempo de residencia es, habitualmente, de 1 a 8 horas.

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

45 Como un ejemplo de agente de transferencia de cadena, preferiblemente hidrógeno, se añade según se requiera a los reactores, y se añaden al menos 100, hasta preferiblemente al menos 200, y hasta 1500, preferiblemente hasta 800 moles de H<sub>2</sub>/kmoles de etileno al reactor de bucle, 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 H<sub>2</sub>/kmoles de etileno al reactor de fase gaseosa cuando este reactor está produciendo la fracción de HMW.

50 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, tal como en un lecho fluidizado por la alimentación de gas, o en un lecho agitado mecánicamente. También se puede utilizar una rápida fluidización.

Preferiblemente, la fracción de polímero de peso molecular inferior se produce en un reactor de bucle que funciona de forma continua, en el que el etileno se polimeriza en presencia de un catalizador de polimerización, como se establece a continuación y de un agente de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. El diluyente es normalmente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

- 5 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 antes, 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.

- 10 El procedimiento se lleva a cabo normalmente como un procedimiento continuo.

Por tanto, el procedimiento para la preparación de un polietileno multimodal como se definió antes en la presente invención, puede comprender en una primera etapa en fase líquida, polimerizar etileno y opcionalmente al menos una alfa-olefina  $C_{3-12}$  en presencia de un catalizador de polimerización, para formar un componente de LMW y subsiguientemente, polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina  $C_{3-12}$  en la fase gaseosa usando un catalizador de polimerización, preferiblemente en presencia del producto de reacción obtenido a partir de la primera etapa en fase líquida, para formar un componente de HMW.

- 15

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

- 20 Cuando el componente de peso molecular superior se produce en segundo lugar, en una polimerización de múltiples etapas, no es posible medir directamente sus propiedades. Sin embargo, el experto en la técnica es capaz de determinar la densidad, el  $MFR_2$ , etc., del componente de peso molecular superior usando las ecuaciones de Kim McAuley. Así, se pueden obtener tanto la densidad como el  $MFR_2$  usando el trabajo publicado de K.K. McAuley y J.F. McGregor: *Online Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor*, AIChE Journal, Junio 1991, Volumen 37, N° 6, páginas 825-835.

- 25 La densidad se calcula a partir de la ecuación 37 de McAuley, en la que se obtiene la densidad final y la densidad después del primer reactor.

El  $MFR_2$  se calcula a partir de la ecuación 25 de McAuley, en la que se calcula el  $MFR_2$  final y el  $MFR_2$  después del primer reactor. Es habitual el uso de estas ecuaciones para calcular propiedades de polímeros en los polímeros multimodales.

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

Preferiblemente, dicho catalizador es uno que comprende un metal coordinado por uno o más ligandos  $\eta$ -enlazantes. Estos metales  $\eta$ -enlazados son típicamente el Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligando  $\eta$ -enlazante es normalmente un ligando  $\eta^5$ -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.

- 35

El procatalizador de metaloceno puede tener la Fórmula II:



- 40 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; seleccionándose independientemente uno o más sustituyentes opcionales, preferiblemente de halógeno, hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ , o arilalquilo  $C_7-C_{20}$ ), cicloalquilo  $C_3-C_{12}$  que contiene 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos en el resto en forma de anillo, heteroarilo  $C_6-C_{20}$ , haloalquilo  $C_1-C_{20}$ ,  $-SiR''_3$ ,  $-OSiR''_3$ ,  $-SR''$ ,  $-PR''_2$  o  $-NR''_2$ ;

- 45

cada  $R''$  es, independientemente un hidrógeno o un hidrocarbilo, por ejemplo, alquilo  $C_1-C_{20}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , alquinilo  $C_2-C_{20}$ , cicloalquilo  $C_3-C_{12}$ , arilo  $C_6-C_{20}$ ; o, por ejemplo, en el caso de  $-NR''_2$ , los dos sustituyentes  $R''$  pueden formar un anillo, por ejemplo, un anillo de cinco o de seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos;

- 50

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo, un puente de 1-4 átomos de carbono 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  $C_1-C_{20}$ , tri(alquil  $C_1-$

C<sub>20</sub>)sililo, tri(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxilo, o sustituyentes arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; 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 -SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, en el que cada R<sup>1</sup> es, independientemente, un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, o un residuo tri(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)sililo, tal como trimetilsililo;

5 M es un metal de transición de Grupo 3 a 10, preferiblemente de Grupo 4 a 6, tal como de Grupo 4, por ejemplo Ti, Zr o Hf, especialmente Hf;

cada X es, independientemente, un ligando sigma, tal como H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, arilalqueno C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, -SR'', -PR''<sub>3</sub>, -SiR''<sub>3</sub>, -OSiR''<sub>3</sub>, -NR''<sub>2</sub> o -CH<sub>2</sub>-Y, en la que Y es arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, heteroarilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ariloxilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, NR''<sub>2</sub>, -SR'', -PR''<sub>3</sub>, -SiR''<sub>3</sub>, o -OSiR''<sub>3</sub>;

10 cada uno de los restos en forma de anillo mencionados antes, solos o como parte de otro resto, como el sustituyente para Cp, X, R'' o R 1 se puede luego sustituir, por ejemplo, con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, 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,

15 q es 1, 2 ó 3, por ejemplo 2 ó 3,

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

Adecuadamente, en cada X como -CH<sub>2</sub>-Y, cada Y se selecciona independientemente de arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, NR''<sub>2</sub>, -SiR''<sub>3</sub> o -OSiR''<sub>3</sub>. Muy preferiblemente, X como -CH<sub>2</sub>-Y es bencilo. Cada X diferente a -CH<sub>2</sub>-Y es, independientemente, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalqueno C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, o -NR''<sub>2</sub> como se definió antes, por ejemplo N(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)<sub>2</sub>.

20

Preferiblemente, q es 2, cada X es halógeno o -CH<sub>2</sub>-Y, y cada Y es, independientemente, como se definió antes.

Cp es, preferiblemente, ciclopentadienilo, indenilo, tetrahydroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituidos, como se definió antes.

25 En un subgrupo adecuado de los compuestos de Fórmula II, cada Cp soporta, independientemente, 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes como se definió antes, preferiblemente 1, 2 ó 3, tal como 1 ó 2 sustituyentes, que se seleccionan preferiblemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> (en el que el anillo arilo solo, o como una parte de otro resto puede además estar sustituido como se indicó antes), -OSiR''<sub>3</sub>, en el que R'' es como se indicó antes, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

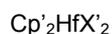
30 R, si está presente, es preferiblemente metileno, etileno o un puente de sililo, por lo que el sililo se puede sustituir como se definió antes, por ejemplo un (dimetil)Si=, (metilfenil)Si= o (trimetilsililmetil)Si=; n es 0 ó 1; m es 2 y q es dos. Preferiblemente, R'' es diferente a hidrógeno.

35 Un subgrupo específico incluye los bien conocidos metallocenos de Zr, Hf y Ti, con dos ligandos □-5 que pueden ser ligandos ciclopentadienilo con puente o sin puente, opcionalmente sustituidos con, por ejemplo, siloxilo, o alquilo (por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) como se definió antes, 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 antes, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o -SiMe<sub>2</sub>.

40 La preparación de los metallocenos se puede realizar de acuerdo con, o análogamente a, los métodos conocidos de la bibliografía, y está dentro de los conocimientos del 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 -NR''<sub>2</sub>, véanse entre otros 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.

45 Alternativamente, en un subgrupo más de compuestos de metalloceno, el metal soporta un grupo Cp, como se definió antes, y adicionalmente un ligando □1 o □2, en el que dichos ligandos pueden tener, o no tener, un puente con cada uno de los otros. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos se incorporan en la presente invención como referencia.

Otros metallocenos preferidos incluyen los de la Fórmula (I)



en la que cada X es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, bencilo o hidrógeno;

Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo, opcionalmente sustituido por un grupo, o grupos hidrocarbilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, y que tengan opcionalmente un puente, por ejemplo, a través de una unión etileno o dimetilsililo. Son particularmente preferidos, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio y bis(n-butilciclopentadienil)hafnio-dibencilo.

5 Los procatalizadores de metaloceno se usan generalmente como parte de un sistema catalítico que incluye también un cocatalizador o un activador del catalizador, por ejemplo un aluminoxano (por ejemplo, metilaluminoxano (MAO), hexaisobutilaluminoxano y tetraisobutilaluminoxano) o un compuesto de boro (por ejemplo, un compuesto de fluoroboro, tal como tetrafenilpentafluoroborato de trifenilpentafluoroboro o trifenilcarbenio ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B+B-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)). La preparación de estos sistemas catalíticos es bien conocida en la técnica.

10 Si se desea, el procatalizador, la mezcla de 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 catalítico 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 otros metalocenos factibles se describen, por ejemplo, en el documento WO03/051934 que se incorpora en la presente invención como referencia.

15 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 trimetil-aluminio, trietil-aluminio y triisobutil-aluminio. El activador se usa normalmente, en exceso con respecto al componente de metal de transición. Por ejemplo, cuando se usa un alquilo de aluminio como un activador, la relación en moles del aluminio en el  
20 activador con 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.

Asimismo, es posible usar en combinación con los dos componentes previamente mencionados diferentes co-activadores, modificadores y similares. Por tanto, 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  
25 similares para modificar la actividad y/o la selectividad del catalizador, como es conocido en la técnica.

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

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

#### **Formación de películas y propiedades**

30 El polímero de MDPE multimodal de la invención se conforma, preferiblemente, en forma de películas. Por tanto, una película de la presente invención comprende al menos una capa, capa que comprende el polímero de 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 a continuación. Por tanto, las películas de la presente invención pueden comprender una única capa (es decir, monocapa) o pueden ser multicapas (por ejemplo,  
35 comprende 2 a 7 capas). Las películas multicapas comprenden preferiblemente, por lo general, de 2 a 5 capas, especialmente de 2 a 3 capas.

Las películas se pueden fabricar mediante cualquier procedimiento convencional de extrusión de películas conocido en la técnica, que incluyen la extrusión de película por soplado o por colada. Así, la película puede producirse mediante extrusión a través de una boquilla anular y soplado para producir una película tubular, formando una  
40 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, en ese caso las diversas capas se coextruyen normalmente. El experto en la técnica sabrá las condiciones adecuadas de extrusión. Generalmente, sin embargo, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160°C a 240°C, y se  
45 enfría soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10°C a 50°C para proporcionar una altura de línea de enfriamiento de hasta 10 veces, normalmente de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de soplado debe estar generalmente en el intervalo de 2 a 5, preferiblemente de 2,5 a 4.

El espesor de la película no es crítico, y depende del uso final. Por tanto, las películas pueden tener un espesor de, por ejemplo, 300 µm o inferior, normalmente de 6 a 200 µm, preferiblemente de 10 a 180 µm, por ejemplo de 20 a  
50 150 µm o de 20 a 120 µm. Si se desea, el polímero de la invención permite espesores inferiores a 100 µm, por ejemplo, inferiores a 50 µm. También, se pueden producir películas de la invención con espesores incluso inferiores a 20 µm, mientras que mantienen buenas propiedades mecánicas.

Como se mencionó antes, las películas de la invención tienen buenas propiedades de procesabilidad y pueden posibilitar la reducción del espesor de la película y aumentar de ese modo, la velocidad de producción del procedimiento de preparación de la película. La velocidad de producción se puede aumentar, por ejemplo, hasta  
55 20%, en comparación con el procedimiento convencional de preparación de películas de LDPE, sólo o en una mezcla con LLDPE.

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 procesan fácilmente. En particular, las películas muestran una baja dispersión de luz, alta resistencia al impacto por dardo, y alta rigidez. Además, durante la extrusión de la composición de la invención, se observaron excelentes estabilidad de burbuja y estabilidad de temperatura.

- 5 Las películas de la invención muestran alta resistencia al impacto por dardo. La caída de dardo F50 (ISO 7765/1 método A) es de al menos 800 g. En aplicaciones exigentes, se prefiere que sea incluso superior a 900 g. El límite superior de dicho ensayo de caída de dardo no es crítico y puede ser normalmente, p. ej., 1.100 g.

Las películas de la invención muestran excelentes propiedades de dispersión de luz dada la densidad del polímero de la invención. La relación dispersión de luz a espesor de la película es inferior a 1,5 %/ $\mu\text{m}$ .

- 10 La mejorada procesabilidad de las películas de la invención, también se muestra a través de la distribución de los espesores de pared de las películas formadas, medida según se describe en la sección de ejemplos a continuación. Una baja distribución de espesores de pared significa una película formada muy uniformemente y es, por tanto, indicativo de un polímero procesable. El polímero multimodal de la invención puede dar lugar a películas que tienen distribuciones de espesores de pared  $\delta$ -2 inferiores a 35%, preferiblemente inferiores a 30%, especialmente inferiores a 26%

- 15 Las películas de la invención, por ejemplo, las 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 a la estructura de la película, es decir, una capa que sea impermeable al agua y al oxígeno. Esto se puede lograr usando técnicas convencionales de laminación. Son conocidas las capas barrera adecuadas e incluyen poliamida, alcohol etilen-vinílico, PET y capas metalizadas con Al.

- 20 En esta realización, puede ser conveniente laminar la capa barrera sobre dos películas monocapa como las descritas antes en la presente invención, formando así una estructura de 3 capas, en la que la capa barrera forma la capa del medio.

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

#### Otros componentes

- 30 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 de procesamiento de polímeros (PPA, del inglés polymer processing agent).

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

- 35 El polímero LDPE puede tener una densidad de 920-935  $\text{kg}/\text{m}^3$ , especialmente 918 a 930  $\text{kg}/\text{m}^3$ , por ejemplo 920 a 930  $\text{kg}/\text{m}^3$ . El  $\text{MFR}_2$  del LDPE puede variar de 0,3 a 4 g/10 min, por ejemplo de 0,2 a 2,5 g/10 min, por ejemplo de 0,2 a 2,0 g/10 min. Los polímeros LDPE adecuados están disponibles comercialmente de Borealis y otros suministradores.

Los polímeros LLDPE que se pueden usar tienen una densidad inferior a 925  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

- 40 El polímero LLDPE se puede formar a partir de etileno junto con al menos un comonomero de alfa-olefina  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ , 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  $\text{MFR}_2$  (caudal de la masa fundida según 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 min, preferiblemente de 0,05 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 0,1 a 6,0 g/10 min. En algunas realizaciones, puede ser deseable un  $\text{MFR}_2$  inferior a 3,0 g/10 min.

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

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

También están comercialmente disponibles de Borealis y otros suministradores, polímeros LLDPE útiles basados en catalizadores de metalloceno y basados en catalizadores de tipo Ziegler-Natta.

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

Por lo tanto, el MDPE multimodal de la inversión 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 en una capa de la película. En mezclas, la cantidad del MDPE multimodal es preferiblemente, al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso.

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 habituales, es importante que los diferentes componentes poliméricos se mezclen perfectamente antes de la extrusión y el soplado de la película, puesto que de lo contrario existe el riesgo de heterogeneidades, por ejemplo geles, que aparecen en la película. Por tanto, se prefiere especialmente mezclar a fondo los componentes usando, por ejemplo, una extrusora de doble husillo, preferiblemente una extrusora rotatoria en sentido contrario, antes de la extrusión y el soplado de la película. Asimismo, se puede obtener suficiente homogeneidad seleccionando el diseño del husillo para la extrusora de películas, de manera que se diseñe para realizar una buena mezcla y homogeneización.

La invención se describirá ahora en referencia a las siguientes figuras y ejemplos no limitativos.

#### Métodos de determinación

A menos de que se indique lo contrario, las muestras de películas usadas para las mediciones que definen las propiedades anteriores y posteriores de las películas, se prepararon como se describe bajo el título "Preparación de las muestras de películas".

La densidad de los materiales se midió 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/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas.

MFR<sub>2</sub> y MFR<sub>21</sub> se midieron según ISO 1133, a 190°C, con cargas de 2,16 y 21,6 kg, respectivamente.

La dispersión de la luz se midió según ASTM D 1003. La dispersión relativa de la luz se calculó 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 la película era una muestra de película soplada, preparada como se describió bajo el título "Preparación de las muestras de películas".

El brillo a un ángulo de 60° se midió según ASTM D 2457.

La resistencia al impacto se determinó mediante un ensayo de caída de dardo (g/50%). El impacto por caída de dardo se midió usando ISO 7765-1, método "A". Se deja caer un dardo con un cabezal hemisférico de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 m sobre una película sujeta sobre un agujero. Si la muestra falla, el peso del dardo se reduce y si no falla el peso se incrementa. Se sometieron a ensayo al menos 20 muestras. Se calculó el peso resultante en fallo de 50% de las muestras.

Los pesos moleculares, la distribución de los pesos moleculares, Mn, Mw, MWD Mw/Mn/MWD se midieron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), según el siguiente método:

El peso molecular medio ponderal, 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 ponderal) se mide mediante el método basado en ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus, provisto de un detector de índice de refracción y un viscosímetro en línea, con columnas 3 × HT6E styragel de Waters (divinilbenceno) y 1,2,4, triclorobenceno (TBC, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) como disolvente, a 140°C y un caudal constante de 1 ml/min. Se inyectaron 500 μl de disolución 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 × 10<sup>-5</sup> dl/g y a: 0,725 para el PS, y K: 3,92 × 10<sup>-4</sup> 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 ocasional antes de introducir la muestra en el instrumento GPC.

La reología de los polímeros se determinó por barrido de frecuencias a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno según ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico RDA II de Rheometrics con geometría de placas paralelas, placa de 25 mm de diámetro y un hueco de geometría de placas de 1,2 mm. Las mediciones proporcionaron el módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdidas (G''), módulo complejo (G\*) y viscosidad compleja (□\*), todos como una

función de la frecuencia ( $\omega$ ). Estos parámetros se relacionan como sigue: para cualquier frecuencia  $\omega$ : el módulo complejo  $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ . La viscosidad compleja:  $\eta^* = G''/\omega$ . Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero y temperatura dados, la viscosidad compleja como función de la frecuencia (proporcionada en rad/s) medida mediante este método dinámico, es la misma que la viscosidad como una función de la velocidad de cizalla para un flujo en estado estacionario (por ejemplo, una capilaridad).

La fluidización por cizalla, que es la disminución de la viscosidad con  $G^*$ , resulta más pronunciada cuando se ensancha la distribución de pesos moleculares (por ejemplo, medida mediante SEC para polímeros lineales). Esta propiedad puede estar caracterizada por el índice de fluidización por cizalla, SHI, que es la relación de la viscosidad a una tensión inferior y de la viscosidad a una tensión de cizalla superior. Un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares tendrá un SHI superior a la de un polímero con una más estrecha. Dos polímeros de igual anchura de distribución de pesos moleculares según se observa mediante SEC, pero con diferentes pesos moleculares, tendrán un SHI aproximadamente igual. En los ejemplos, se usaron tensiones de cizalla (o  $G^*$ ) de 2,7, 5 y 210 kPa como base. Así:

$$\text{SHI}_{2,7\_kPa/210\_Pa} = \eta^*(G^* = 2,7 \text{ kPa})/\eta^*(G^* = 210 \text{ kPa})$$

$T_m$  y  $T_{cr}$  se midieron según ISO 11357-1 con un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 de Perkin Elmer. Se tomaron curvas de calor de  $-10^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Tiempo de espera de 10 min a  $200^\circ\text{C}$ . Las curvas de enfriamiento se tomaron a temperaturas de  $200^\circ\text{C}$  a  $-10^\circ\text{C}$  por min. Las temperaturas de cristalización y fusión se tomaron como los picos endotérmicos y exotérmicos. El grado de cristalinidad se calculó por comparación con el calor de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, es decir, 290 J/g.

El contenido de comonomero (% en moles) se determinó mediante RMN C 13. Los espectros de RMN C 13 de los polímeros se registraron en un espectrómetro Bruker de 400MHz, a  $130^\circ\text{C}$ , a partir de muestras disueltas en 1,2,4-triclorobenceno/benceno- $d_6$  (90/10 peso/peso).

#### Método de determinación por análisis TREF

El fraccionamiento de las muestras de polímeros se logró usando fraccionamiento por aumento de la temperatura de elusión (TREF). Los perfiles de análisis TREF se generaron usando un instrumento de fabricación casera, similar a un diseño publicado (L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, I. R. Peat; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1982, pp. 20, 441).

La muestra se disolvió en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 2 a 4 mg/ml, estabilizado con 250 mg/l de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol) a  $145^\circ\text{C}$  durante 4 horas y se inyectó una disolución de la muestra de 2,5 ml en la columna a  $135^\circ\text{C}$ , y esta última se enfrió luego a  $20^\circ\text{C}$  a una velocidad constante de enfriamiento de  $4,08^\circ\text{C}/\text{h}$ . El polímero después se eluyó de la columna con 1,2,4-triclorobenceno a un caudal de 1 ml/min a  $20^\circ\text{C}$  durante un período de 10 minutos, seguido de un aumento de temperatura de  $20^\circ\text{C}$  a  $135^\circ\text{C}$ , a una velocidad constante de calentamiento de  $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ . El producto resultante durante la fase de calentamiento se detectó con un detector de infrarrojos (Foxboro Miran 1A CVF) funcionado a una longitud de onda de  $3,46 \mu\text{m}$  y se presentó como un fractograma normalizado a un área constante.

#### 35 Distribución de espesor de pared $\delta$ -2 (%)

El espesor de pared se midió con un equipo de medición de espesor Octagon (M-4238) a velocidad constante. El espesor se midió mediante un censor sin estar en contacto con la muestra de polímero. Las muestras se cortaron en piezas de 50 a 100 mm de ancho y  $>700$  mm de largo.

#### Preparación de las muestras de películas.

40 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 previamente y se define posteriormente en los ejemplos:

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

45 Condiciones de soplado: Las composiciones poliméricas se soplaron para formar películas de un espesor de aproximadamente  $40 \mu\text{m}$

Abertura de la boquilla: 2,2 mm

Velocidad del husillo: 70 rpm

Perfil de temperaturas: 180-180-220-220-220-220-220-220 $^\circ\text{C}$

50 Velocidad de bobinado: 8 m/min

FLH, (altura de la línea de enfriamiento): 230 mm 11

BUR, (relación de expansión por soplado): 1:2,5

Anchura de la película: 200 mm

### Ejemplo 1

#### Preparación del catalizador

- 5 **Complejo:** El complejo catalizador usado en el ejemplo de polimerización era un bis(n-butil-ciclopentadienilo) hafniodibencilo,  $(n\text{-BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  soportado sobre sílice, y se preparó según se describe en "Preparación del catalizador, Ejemplo 2" del documento WO2005/002744. Se preparó el complejo de partida, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienilo)hafnio, como se describe en "Preparación del catalizador, Ejemplo 1" de dicho documento WO2005/002744.
- 10 **Sistema de catalizador activado:** Se preparó la disolución del complejo con 0,80 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 Albemarle). El tiempo de precontacto fue de 60 minutos. La disolución de complejo resultante se añadió lentamente sobre 2,0 g de sílice activado (soporte de sílice comercial, XPO2485A, que tenía un tamaño medio de partículas de 20  $\mu\text{m}$ , 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.

#### Polimerizaciones: preparación del MDPE multimodal de la invención

- 20 Se hizo funcionar en continuo un reactor de bucle a escala piloto de 50  $\text{dm}^3$  de volumen, a 85°C de temperatura y 60 bares de presión. Se introdujeron en el reactor diluyente propano, etileno, hidrógeno y el catalizador de polimerización preparado según se describió antes. La concentración de etileno en la fase líquida del reactor de bucle fue 8,1 % en moles, la relación de hidrógeno a etileno fue 0,22 mol/kmol. El polímero así formado tenía un índice de fluidez en masa fundida de  $\text{MFR}_2$  de 15 g/10 min a 27-32 kg/h.

La suspensión se extrajo intermitentemente del reactor, usando un brazo de sedimentación y se dirigió hacia un depósito de evaporación funcionando a una temperatura de aproximadamente 50°C y a una presión de aproximadamente 3 bares.

- 25 Desde el depósito de evaporación el polvo, que contenía una pequeña cantidad de hidrocarburos residuales, se transfirió a un reactor de fase gaseosa funcionando a 75°C de temperatura y 20 bares de presión. También se introdujo en el reactor de fase gaseosa, etileno adicional, comonomero but-1-eno y nitrógeno como gas inerte, en tales cantidades que la concentración de etileno en el gas circulante fue de 28% en moles, la relación de hex-1-eno a etileno fue 9 mol/kmol y la velocidad de producción del polímero fue de 30 kg/h.

- 30 La relación entre las cantidades de polímero producidas en el reactor de bucle y en los reactores de fase gaseosa fue de 39/61.

- 35 El polímero recogido del reactor de fase gaseosa se estabilizó añadiendo al polvo 2.500 ppm de Irganox 1330, 2.000 ppm de Irganox B225, 1.000 ppm de Tinuvin 622 y 1.500 ppm de estearato de calcio. El polímero estabilizado se extruyó y peletizó bajo atmósfera de nitrógeno con extrusora CIM90P, fabricada por Japan Steel Works. La temperatura de fusión fue 230°C, velocidad de producción 280 kg/h y la entrada de energía específica (SEI) fue 220 kWh/t.

Este protocolo y las propiedades del polímero formado se recogen en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

Condiciones de polimerización	Unidad	Ej. 1
Reactor de bucle: componente de HMW		
C2 bucle	% en moles	8,1
H2/C2 bucle	mol/kmol	0,22
C6/C2 bucle	mol/kmol	0
$\text{MFR}_2$ bucle	g/10 min	15
Densidad bucle	$\text{kg/m}^3$	homopolímero
Velocidad de producción	bucle kg/h	28
Reactor de fase gaseosa: componente de HMW		
C2 GPR	% en moles	28
H2/C2 GPR	mol/kmol	~0
C6/C2 GPR (1-hexeno)	mol/kmol	9
Velocidad de producción GPR	kg/h	30
peletización		
Prod. dividida bucle/GPR		39/61
Irganox 1330	ppm	2.500

Irganox B225	ppm	2.000
Tinuvin 622	Ppm	1.000
CaSt	Ppm	1.500
CIM90P temp. fusión extrusora	°C	230
CIM90P SEI (entrada de energía específica)	kWh/t	0,22

Propiedades de los pelets:

**Tabla 2**

	Unidad	Ej. 1
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	930
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	0,84
M <sub>w</sub>	g/mol	148.000
M <sub>n</sub>	g/mol	43.400
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>		3,4
□ <sub>2,7kPa</sub>	Pa.s	9.460
SHI <sub>2,7/210</sub>		4,8
G <sub>5kPa</sub>		780
Contenido de 1-hexeno	% en moles	2,13
T <sub>m</sub> punto de fusión	°C	126,4
T <sub>cr</sub> Cristalinidad	%	44,3
Elusión de fracción <60°C en TREF	%	19,1
Aplicaciones		Película

**Ejemplo 2**

- 5 Se procesaron el polímero del Ejemplo 1 de la invención y un ejemplo de referencia de un metalloceno LLDPE unimodal comercialmente disponible (comonomero hexeno) de densidad 927 g/cm<sup>3</sup> y MFR<sub>2</sub> de 1,3 para formar muestras de películas sopladas según el método descrito antes bajo el título "Preparación de las muestras de películas".

Se llevaron a cabo una serie de repeticiones y los resultados siguientes son en promedio:

10

**Tabla 3**

	Ej. 1	Ref.
MFR <sub>2</sub> g/10 min	0,84	1,3
Densidad g/cm <sup>3</sup>	930	927
M <sub>w</sub>	148.000	desconocido
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	3,4	desconocido
Presión de fusión (bar)	256	268
Temp. de fusión (°C)	2,20	200
Espesor medio/min/max μm	44 29/66	50 33/73
δ -2 (%)	21,2	46,9
Dispersión de luz	51,7	52,6
Brillo 60°	25	19
Impacto por caída de dardo (g)	1.010	250

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la fabricación de una película que comprende un polímero de polietileno multimodal de densidad media, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 polimerizar etileno en presencia de un catalizador de sitio único con la finalidad de formar:
- (A) un componente de homopolímero de polietileno de peso molecular inferior (LMW); y
- polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> en presencia de un catalizador de sitio único y en presencia del componente (A) con la finalidad de formar:
- 10 (B) un componente de copolímero de polietileno de peso molecular superior (HMW) que es un copolímero de etileno con al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>;
- para así formar un polímero de polietileno multimodal de densidad media con una densidad de 925 a 940 kg/m<sup>3</sup> y un contenido de comonómero de 0,5% en moles a menos de 2,5% en moles y con una distribución de pesos moleculares Mn/Mw de 3 a 8;
- 15 y formar con dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media una película con una resistencia al impacto por caída de dardo (F50 ISO 7765/1 método A) superior a 800 g y una relación de dispersión de luz a espesor inferior a 1,5%/µm.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos 6% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso, de dicho polímero de polietileno multimodal de densidad media se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior, calculado en base al peso total de fracciones poliméricas cristalizables, cuando se determina usando análisis TREF en el intervalo de 20°C a 135°C.
- 20 3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 5 g/10 min (determinado según ISO 1133, a 190°C, con cargas de 2,16 kg).
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,1 a 2,5 g/10 min.
- 25 5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene un contenido de comonómero de 0,5 a 2,3% en moles, una densidad de 929 a 936 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,01 a 2,5 g/10 min.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de polietileno multimodal de densidad media tiene un contenido de comonómero de 0,5 a 2,3% en moles, una densidad de 929 a 936 kg/m<sup>3</sup> y un MFR<sub>2</sub> de 0,5 a 1,5 g/10 min, una Mw/Mn de 3 a 8, al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso de dicho polietileno multimodal de densidad media se eluye según análisis TREF a una temperatura de 60°C o inferior, y en el que dicho componente de copolímero de polietileno de peso molecular superior (HMW) es un copolímero de etileno y buteno o hexeno.
- 30 7. Un procedimiento para la preparación de una película según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende en una primera etapa en fase líquida, polimerizar etileno en presencia de un catalizador de polimerización de sitio único para formar dicho componente de LMW y, a continuación, polimerizar etileno y al menos una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> en la fase gaseosa usando el mismo catalizador de polimerización, en presencia del producto de reacción obtenido a partir de la primera etapa en fase líquida, para formar un componente de HMW.
- 35