

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 967**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 297/06 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05823491 .5**

96 Fecha de presentación: **22.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838744**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Lámina y proceso para su preparación**

30 Prioridad:
23.12.2004 EP 04258117

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2012

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

72 Inventor/es:
**LEHTINEN, Arja;
SKAR, Merete;
LINDROOS, Jarmo;
MAARANEN, Janne;
VAHTERI, Markku;
EKLIND, Hans;
PÖHLER, Holger y
KRAJETE, Alexander**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 967 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

Lámina y proceso para su preparación

5 Este invento se refiere a una lámina de un copolímero de polietileno que tiene una densidad muy baja (VLDPE), a su preparación y a su uso en diversas aplicaciones tales como láminas sopladas o fundidas, así como láminas monocapa o multicapa.

Por ejemplo, los polímeros usados en el revestimiento por extrusión y en la realización de las láminas necesitan poseer ciertas propiedades para hacerlos útiles como láminas/revestimientos. Por ejemplo, deberían tener unas buenas propiedades de sellado. También deberían tener las propiedades mecánicas exigidas y de viscosidad en caliente.

10 A este respecto los polietilenos de baja densidad (LDPEs) no poseen las propiedades mecánicas ideales requeridas para un revestimiento por extrusión o lámina de polímero ya que no tienen la rigidez y resistencia al mal uso necesarias. Por lo tanto, se conoce la técnica de mezclar los LDPEs con otros tipos de polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas.

15 Por lo tanto, el LDPE ha sido previamente combinado con polietilenos de una densidad más alta, por ejemplo un polietileno de densidad media o de alta densidad o con polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) a fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, se puede añadir al LLDPE una pequeña cantidad de LDPE (5 a 30% en peso) para mejorar su procesabilidad. No obstante, cuando en la composición aumenta el contenido de LDPE, entonces las propiedades beneficiosas del polímero lineal, por ejemplo una mayor resistencia a la rotura por tensión ambiental, propiedades aislantes y propiedades de sellado, se debilitan o se pierden. Por otra parte, si el contenido de LDPE es demasiado bajo, entonces la mezcla puede no tener una procesabilidad suficiente. El problema de tales mezclas con un bajo contenido en LLDPE es que mientras tienen una mejor procesabilidad que un LLDPE solo no pueden ser extruibles o bajadas a unas altas tasas de despegue. Por lo tanto existe un compromiso entre unas buenas propiedades mecánicas y una buena procesabilidad.

20

25 Las composiciones de extrusión de polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) y de polietilenos de ultra baja densidad (ULDPE), que convencionalmente se realizan usando la catálisis Ziegler-Natta, ofrecen unas propiedades mecánicas mejoradas aunque todavía son difíciles de procesar debido a la falta de extruibilidad.

No obstante subsiste la necesidad de encontrar más composiciones de polímeros de polietileno adecuadas para el revestimiento por extrusión y la formación de láminas que proporcionen unas buenas propiedades mecánicas y de procesamiento.

30 El documento WO 01/62847 propone el uso de una composición de polietileno bimodal que utilice un catalizador de sitio único en un proceso de varias etapas como una sustitución del LDPE. La composición puede ser usada como un revestimiento por extrusión como tal o mezclada con menores cantidades de LDPE antes de la extrusión. El documento WO 01/62847 describe generalmente unos polímeros con una densidad de 915-960 kg/m³. Sin embargo, en estos ejemplos todos los polímeros tienen unas densidades superiores a 924 kg/m³, la mayoría superiores a 930 kg/m³. Por lo tanto, no se consideran composiciones de polímeros específicas con unas densidades inferiores a 920 kg/m³.

35

40 En consecuencia, los polímeros bimodales producidos aquí tienen todavía unas relativamente altas densidades y por lo tanto no son unos sustitutos ideales de los LDPEs. Sería conveniente que se pudieran proporcionar unos copolímeros de polietileno bimodales de densidad más baja para actuar como sustitutos ideales de los LDPEs. Tales copolímeros pueden también poseer unas buenas propiedades de sellado.

45 Es sabido generalmente que la producción de un polietileno multimodal de muy baja densidad (VLDPE) mediante una catálisis Ziegler-Natta es difícil si no imposible de conseguir. También se está intentando producir un VLDPE multimodal mediante un catalizador de sitio único. Es teóricamente posible la formación de un VLDPE multimodal mediante una mezcla mecánica de al menos dos polímeros componentes, es decir, un componente de peso molecular más bajo (LMW) y un componente de peso molecular más alto (HMW) o mediante la formación de los componentes necesarios in situ, por ejemplo en un proceso de varias etapas. No obstante, debido a las diferencias sustanciales de densidad y potencialmente a la MFR₂ entre los polímeros componentes, se espera que las mezclas no sean homogéneas debido a los graves problemas de compatibilidad entre los componentes.

50 Un problema adicional surgido en la realización de tales polímeros de baja densidad son las incrustaciones en el reactor. El componente de baja densidad de tal especie bimodal tiene una cristalinidad muy baja, que se pensó que era la causa de las incrustaciones en el reactor, sobre todo en la fase gaseosa. Se pensó que las incrustaciones se producían cuando se empleaba una catálisis Ziegler-Natta o de sitio único.

55 Los polímeros se han empleado en una amplia variedad de aplicaciones, cada una de las cuales tiene requisitos diferentes con respecto al polímero. Se requieren unos polímeros adicionales adaptados para cumplir las exigencias cada vez mayores de las aplicaciones de uso final.

El problema que tiene que hay que resolver con el presente invento reside en la provisión de unas composiciones de polímeros adaptadas adicionales para las que se necesitan unos materiales poliméricos de baja o muy baja densidad.

5 En consecuencia, el invento proporciona una lámina que comprende un copolímero multimodal de etileno que comprende al menos (i) una fracción de peso molecular más bajo de un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina, y (ii) una fracción de un peso molecular más alto de un copolímero de etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina, en el que dicha fracción de peso molecular más alto comprende al menos un comonómero de alfa-olefina diferente del usado en la fracción de peso molecular más bajo; siendo así que dicho copolímero tiene una densidad inferior a 915 kg/m^3 y una Mw/Mn de 2,5 a 10.

10 El producto VLDPE tiene unas buenas propiedades de fluidez.

El término "composición VLDPE", tal como se ha usado aquí, significa la composición del invento, como se ha descrito antes con el límite de densidad dado. El presente invento puede también proporcionar una composición de polímeros de VLDPE que comprende una fracción LMW y una fracción HMW con densidades diferentes y, preferiblemente, con valores de MFR_2 diferentes, los cuales son compatibles, es decir que son homogéneos cuando se mezclan.

15 El producto VLDPE del invento puede también tener, entre otras, unas propiedades de sellado que pueden ser muy ventajosas en aplicaciones de láminas.

20 La composición VLDPE puede comprender unas fracciones de polímero adicionales además de las fracciones (i) y (ii). En consecuencia, la composición VLDPE es multimodal, por ejemplo bimodal, es decir, su perfil de peso molecular no comprende un único pico sino que en su lugar comprende la combinación de dos o más picos, los cuales pueden o no pueden ser distinguibles, y los cuales están centrados alrededor de diferentes pesos moleculares como consecuencia del hecho de que la composición de polímeros comprende dos o más componentes producidos independientemente. En una realización la composición VLDPE es bimodal y consta de las fracciones (i) y (ii).

25 Debido a sus buenas propiedades de sellado y/o de procesabilidad, la composición VLDPE es apropiada para láminas sopladas o fundidas así como para láminas monocapa y multicapa.

30 En una realización preferida del presente invento la composición VLDPE tiene una distribución de pesos moleculares (MWD) relativamente estrecha y unas excelentes propiedades de sellado, una buena procesabilidad y un bajo nivel de extraíbles. La MWD está comprendida entre 2,5 y 10, especialmente entre 3,0 y 6,0, con lo que se consigue una buena procesabilidad del VLDPE.

35 El peso molecular medio del polímero multimodal, por ejemplo el polímero bimodal, está comprendido preferiblemente entre 50.000 y 250.000 g/mol. La fracción de polímero de peso molecular más bajo tiene preferiblemente un peso molecular medio comprendido entre 5.000 y 100.000 g/mol, más preferiblemente entre 10.000 y 70.000 g/mol, y la fracción de polímero de peso molecular más alto tiene preferiblemente un peso molecular medio comprendido entre 50.000 y 500.000 g/mol, más preferiblemente entre 100.000 y 300.000 g/mol.

40 La distribución de pesos moleculares del polímero está además caracterizada por la forma de su tasa de flujo de fusión (MFR_2) de acuerdo con la ISO 1133 a 190°C en una carga de 2,16 kg. El polímero multimodal final, por ejemplo un polímero bimodal, tiene preferiblemente una tasa de flujo de fusión MFR_2 de 0,01 g/10min o más, por ejemplo de 0,01 a 30 g/10min, preferiblemente de 0,05 a 22 g/10min, más preferiblemente de 0,5 a 20 g/10min tal como 0,8 a 15 g/10min. La MFR_2 típica por ejemplo de una lámina fundida es <5 , por ejemplo de 2 a 5 g/10min, y por ejemplo para una lámina soplada ≤ 3 g/10min, preferiblemente de 0,1 a 3,0 g/10min, tal como ≤ 2 kg/10min. Típicamente, cuando el polímero se usa en un revestimiento por extrusión la MFR_2 está comprendida entre 5 y 20 g/10min, y cuando se usa en una lámina es mayor de 0,05, por ejemplo 0,1, hasta 2 g/10min.

45 La fracción de polímero de peso molecular más bajo tiene preferiblemente una MFR_2 de 1 a 300 g/10min, más preferiblemente de 50 a 200 g/10min, tal como de 80 a 150 g/10min.

La densidad del polímero formado es menor de 915 kg/m^3 , tal como 914 kg/m^3 o menor. Una densidad de 912 kg/m^3 o menor puede incluso ser preferible en algunas aplicaciones.

La densidad de la composición VLDPE es preferiblemente al menos 905 kg/m^3 .

50 La densidad de la fracción de polímero de peso molecular más bajo está comprendida típicamente entre 915 y 950 kg/m^3 , preferiblemente entre 920 y 950 kg/m^3 , tal como entre 925 y 945 kg/m^3 . Para algunas aplicaciones es deseable 940 kg/m^3 .

La densidad de la fracción de polímero de peso molecular más alto está comprendida típicamente entre 870 y 910 kg/m^3 , preferiblemente entre 870 y 900 kg/m^3 , más preferiblemente de 880 a 900 kg/m^3 , por ejemplo de 885 a 900

kg/m³. El componente de peso molecular más bajo debería tener una densidad mayor que la del componente de peso molecular alto, por ejemplo al menos 20 kg/m³ o superior, preferiblemente al menos 30 kg/m³ o superior.

La relación de peso (es decir, la distribución de la producción) de la fracción LMW (i) hasta la fracción HMW (ii) es preferiblemente 30:70, preferiblemente de 40:60 a 60:40, por ejemplo de 45:55 a 55:45.

5 El contenido general de comonomero en la composición VLDPE típicamente va de 0,5 a 15 mol%, preferiblemente de 0,5 a 10 mol%, preferiblemente de 1,5 a 6,5 mol%, más preferiblemente de 2 a 5 mol%, y particularmente en el caso de polímeros con más de dos comonomeros el intervalo preferido va de 1,5 a 7 mol%, y en el polímero de peso molecular más bajo el contenido de comonomero es típicamente hasta 5 mol%, tal como hasta 3 mol%, preferiblemente de 0,1 a 2,0 mol%, preferiblemente de 0,5 a 1,5 mol%. En polímero de peso molecular más alto el contenido de comonomero es típicamente de hasta 30 mol%, tal como de 4 a 20 mol%, preferiblemente hasta 15 mol%. En algunas aplicaciones el contenido de comonomero en la fracción HMW puede ser preferiblemente de 1,5 a 8 mol%, preferiblemente de 3,5 a 6 mol%. Los contenidos de comonomero pueden ser medidos por la MNR.

El punto de fusión del polímero puede estar comprendido entre 100 y 130°C, preferiblemente entre 110 y 120°C.

15 El invento proporciona también un proceso para preparar una lámina en la que (a) la fracción LMW (i) es producida por la polimerización de etileno con al menos un comonomero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización, y (b) la fracción HMW (ii) es producida por la polimerización de etileno con al menos un comonomero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización, en el que dicha fracción de peso molecular alto comprende al menos un comonomero de alfa-olefina diferente del usado en la fracción de peso molecular más bajo, para obtener un copolímero de etileno que tiene una densidad inferior a 915 kg/m³ y una Mw/Mn de 2,5 a 10; y opcionalmente extruyendo la composición obtenida para formar unas pastillas de polímero, y dando a dicho copolímero de etileno la forma de una lámina.

Preferiblemente, en dicho proceso se prepara la composición VLDPE antes definida que incluye sus realizaciones preferidas.

25 El proceso de polimerización puede comprender además los pasos de polimerización para producir unas fracciones de polímero adicionales, por ejemplo un paso de prepolimerización, en una forma conocida.

La densidad y la MFR₂ de cada fracción puede ser controlada ajustando las condiciones del proceso, por ejemplo ajustando una o más de las siguientes: la alimentación del etileno, la alimentación del comonomero y la distribución de la producción entre las fracciones de una manera convencional.

30 En principio, la composición VLDPE del invento puede ser producida por medio de cualquier proceso factible de polimerización y de mezcla. Sin embargo, el solicitante ha considerado que la composición VLDPE del invento puede ser convenientemente preparada como en una mezcla in situ en un proceso de polimerización de varias etapas. Mientras que las etapas del proceso pueden ser realizadas mediante cualquier método de polimerización conocido, tal como la suspensión normal, se ha preferido la polimerización en solución acuosa espesa, en solución o fase gaseosa en uno o más reactores si el proceso implica un proceso de polimerización de suspensión acuosa espesa y/o fase gaseosa, preferiblemente en al menos dos etapas en el mismo o diferente reactor.

De acuerdo con una realización preferida la polimerización de las fracciones de LMW y de HMW se realiza en al menos dos etapas en reactores diferentes, típicamente en serie, siendo preparados los componentes en cualquier orden.

40 En una realización preferida del invento la fracción LMW se produce primeramente y la fracción HMW se produce en presencia de la fracción LMW.

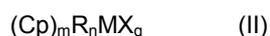
45 El proceso de varias etapas puede ser, por ejemplo un proceso en suspensión acuosa espesa - suspensión acuosa espesa o de fase gaseosa - fase gaseosa, especialmente preferible un proceso de suspensión acuosa espesa - fase gaseosa. El proceso de suspensión acuosa espesa puede implicar el uso de reactores de tanque de suspensión acuosa espesa conocidos o reactores de bucle, en un diluyente adecuado o como un proceso en masa. Los procesos de suspensión acuosa espesa y de fase gaseosa son bien conocidos y se han descrito en la técnica anterior.

50 Más preferiblemente, la composición VLDPE del invento se produce en un proceso de varias etapas que comprende un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa, por medio del cual la fracción LMW de la composición VLDPE se produce primeramente en el reactor de bucle y la fracción HMW se produce en el reactor de fase gaseosa en presencia de la fracción LMW. Este tipo de proceso ha sido desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca, y se conoce en la técnica como tecnología BORSTAR[®]. Este proceso permite la producción de fracciones LMW y HMW con unas densidades sustancialmente diferentes y permite asimismo la adaptación de las otras propiedades del polímero, es decir el proceso preferido es especialmente ventajoso para producir in situ mezclas con una densidad baja. Debido a la disposición de bucle - fase gaseosa es posible producir en el bucle una fracción LMW con densidad baja y preferiblemente con una MFR₂ alta.

La composición VLDPE del invento puede ser producida utilizando cualquier catalizador apropiado, por ejemplo un catalizador de coordinación.

Los polímeros de etileno del invento son así producidos preferiblemente utilizando un catalizador de sitio único, por ejemplo un catalizador que comprende un metal coordinado por uno o más ligantes de unión- η . Tales metales unidos- η son normalmente referidos como metalocenos, y los metales son típicamente Zr, Hf o Ti, especialmente Zr o Hf. El ligante de unión- η es típicamente un ligante cíclico- η^5 , es decir un grupo ciclopentadienilo homo o heterocíclico opcionalmente con sustitutivos fundidos o pendientes. Tales procatalizadores de metaloceno han sido ampliamente descritos en la literatura científica y de patentes durante aproximadamente veinte años. Tales procatalizadores de metaloceno se usan frecuentemente con activadores catalíticos o cocatalizadores, por ejemplo alumoxanos tales como el metilaluminoxano, nuevamente como ampliamente descritos en la literatura.

El procatalizador de metaloceno puede tener una fórmula II:



en la que cada Cp independientemente es un ligante homo- o heterociclopentadienilo no sustituido o sustituido y/o fundido, por ejemplo el ciclo pentadienilo sustituido o no sustituido, el indenilo sustituido o no sustituido, o el ligante sustituido o no sustituido fluorenilo; siendo seleccionados independientemente los uno o más sustitutivos preferiblemente del halógeno, hidrocarbonilo (por ejemplo, C1-C20-alkilo, C2-C20-alkenilo, C2-C20-alkinilo, C3-C12-cicloalkilo, C6-C20-arilo o C7-C20-arilalkilo), C3-C12-cicloalkilo que contiene 1, 2, 3 o 4 heteroátomos en la mitad del anillo, C6-C20-heterolarilo, C1-C20-haloalkilo, $-\text{SiR}^n_3$, $-\text{OSiR}^n_3$, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_2$ o $-\text{NR}^n_2$, siendo cada Rⁿ independientemente un hidrógeno o hidrocarbilo, por ejemplo, C1-C20-alkilo, C2-C20-alkenilo, C2-C20-alkinilo, C3-C12-cicloalkilo o C6-C20-arilo; o por ejemplo, en caso de $-\text{NR}^n_2$, los dos sustitutivos Rⁿ pueden formar un anillo, por ejemplo un anillo de cinco o seis miembros, junto con el átomo de nitrógeno al que están vinculados.

R es un puente de 1-7 átomos, por ejemplo un puente de 1-4 átomos y 0-4 heteroátomos, en el que el o los heteroátomos pueden ser por ejemplo átomos de Si, Ge y/o O, por lo que cada uno de los átomos del puente puede llevar sustitutivos independientes tales como C1-C20-alkilo, tri (C1-C20-alkilo) sililo, tri (C1-C20-alkilo) siloxilo o sustitutivos C6-C20-arilo; o un puente de 1-3, por ejemplo uno o dos heteroátomos, tales como silicio, germanio y/o otro u otros átomos de oxígeno, por ejemplo $-\text{SiR}'_2-$, en el que cada R' es independientemente C1-C20-alkilo, C6-C20-arilo o tri(C1-C20-alkilo)sililo- residuo, tal como trimetilsililo;

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

cada X es independientemente un ligante-sigma, tal como H, halógeno, C1-C20-alkilo, C1-C20-alkoxi, C2-C20-alkenilo, C2-C20-alkanilo, C3-C12-cicloalkilo, C6-C20-qrilo, C6-C20-ariloxi, C7-C20-arilalkilo, C7-C20-arialkenilo, $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_3$, $-\text{OSiR}^n_3$, $-\text{NR}^n_2$ o $-\text{CH}_2\text{-Y}$, en el que Y es C6-C20-arilo, C6-C20-arilo, C6-C20-heteroarilo, C1-C20-alkoxi, C6-C20-ariloxi, NR^n_2 , $-\text{SR}^n$, $-\text{PR}^n_3$, $-\text{SiR}^n_3$, o $-\text{OSiR}^n_3$;

cada uno de las mitades de anillo antes mencionadas sola o como parte de otra mitad como el sustitutivo de Cp, X, Rⁿ o R¹ puede además ser sustituida por ejemplo por C1-C20-alkilo, que puede contener átomos de Si y/o O;

n es 0 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 donde m+q es igual a la valencia de M.

Convenientemente, en cada X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$, cada Y se selecciona independientemente de C6-C20-arilo, NR^n_2 , $-\text{SiR}^n_3$ o $-\text{OSiR}^n_3$. Más preferiblemente, X como $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es benzilo. Cada X distinto de $-\text{CH}_2\text{-Y}$ es independientemente halógeno, C1-C20-alkilo, C1-C20-alkilo, C1-C20-alkoxi, C6-C20-arilo, C7-C20-arialkenilo o $-\text{NR}^n_2$ como se ha definido antes, por ejemplo $-\text{N}(\text{C1-C20-alkilo})_2$.

Preferiblemente, q es 2, cada X es un halógeno o $-\text{CH}_2\text{-Y}$, y cada Y es independientemente como se ha definido antes.

Cp es preferiblemente ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, opcionalmente sustituido como se ha definido antes, y puede además llevar un anillo fundido de 3 a 7 átomos, por ejemplo 4, 5 ó 6, anillo que puede ser aromático o parcialmente saturado.

En un subgrupo apropiado de los compuestos de fórmula II cada Cp lleva independientemente 1, 2, 3 ó 4 sustitutivos como se han definido antes, preferiblemente 1, 2 ó 3, tal como 1 ó 2 sustitutivos, los cuales son preferiblemente seleccionados de C1-C20-alkilo, C20-alkilo, C6-C20-arilo, C7-C20-arialkilo (en el que el anillo arilo solo o como parte de una mitad adicional puede además ser sustituida como se ha indicado antes), $-\text{OSiR}^n_3$, en el que Rⁿ es como se ha indicado antes, preferiblemente C1-C20-alkilo.

R, si está presente, es preferiblemente un puente de metileno, etileno o de sililo, por medio del cual el sililo puede ser sustituido como se ha definido antes, por ejemplo, un (dimetilo)Si=, (metilfenilo)Si= o (trimetilsililmetilo)Si=; n es 0 ó 1; m es 2, y q es 2. Preferiblemente, R" es distinto de hidrógeno.

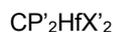
5 Un subgrupo específico incluye los bien conocidos metallocenos de Zr, Hf y Ti con dos η^5 -ligantes que pueden ser ligantes de ciclopentadienilo puenteados o no puenteados opcionalmente sustituidos por, por ejemplo siloxi, o alkilo (por ejemplo C1-6-alkilo) como se ha definido antes, o con dos ligantes no puenteados o puenteados sustituidos opcionalmente en cualquiera de las mitades de anillo con, por ejemplo siloxilo o alkilo como se ha definido antes, por ejemplo en las posiciones 2-, 3-, 4- y/o 7-. Los puentes preferidos son etileno o $-\text{SiMe}_2$.

10 La preparación de los metallocenos puede ser realizada de acuerdo o análogamente a los métodos conocidos de la literatura y está dentro de las habilidades de una persona experta en la materia. De este modo, para la preparación véase por ejemplo el documento EP-A-129.368, ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal lleva un ligante $-\text{NR}''_2$, véanse en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para la preparación véase también en los documentos EP-A-260.130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-0034341, EP-A-423.101 y EP-A-537.130.

15 Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos de metalloceno, el metal lleva un grupo Cp definido anteriormente y adicionalmente un ligante η^1 o η^2 , en el que dichos ligantes pueden o no estar puenteados entre sí. Tales compuestos se describen en el documento WO-A-9613529, cuyos contenidos están incorporados aquí como referencia.

Los procatalizadores de metalloceno altamente preferidos son los listados en los ejemplos.

20 Otros metallocenos preferidos incluyen los de la fórmula (I)



en la que cada X' es un halógeno, C₁₋₆ alkilo, benzilo o hidrógeno;

25 Cp' es un grupo ciclopentadienilo o indenilo sustituido opcionalmente por un grupo o grupos de hidrocarbonilo C₁₋₁₀ y que están opcionalmente puenteados, por ejemplo a través de un enlace de etileno o dimetilsililo. Son especialmente preferidos el dicloruro de hafnio Bis (n-butilciclopentadienilo) y el dibenzilo de hafnio Bis (n-butilciclopentadienilo).

30 Los procatalizadores de metalloceno se usan generalmente como parte de un sistema catalizador que también incluye un activador cocatalizador o catalizador, por ejemplo un aluminóxano (por ejemplo metilaluminóxano (MAO), hexaisobutilaluminóxano y tetrasobutilaluminóxano) o un compuesto de boro (por ejemplo un compuesto de fluoroboro tal como trifenilpentafluoroboro o trifentilcarbenio tetrafenilpentafluoroborato $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^+(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$). La preparación de tales sistemas catalizadores es bien conocida en la técnica.

35 Si se desea, se pueden usar el procatalizador, la mezcla procatalizador/cocatalizador o un producto de reacción procatalizador/cocatalizador en forma no soportada o pueden ser precipitados y usados como tales. Sin embargo, el procatalizador de metalloceno o su producto de reacción con el cocatalizador es preferiblemente introducido en el reactor de polimerización en forma soportada, por ejemplo impregnado en un soporte de partículas poroso, como es bien conocido en la técnica.

El soporte es preferiblemente un óxido de metal o un pseudoóxido de metal tal como dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio o una mezcla de óxidos tales como óxido de silicio – óxido de aluminio, en particular óxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de silicio – óxido de aluminio.

40 También se ha encontrado sorprendentemente que usando un catalizador de sitio único en una polimerización de varias etapas se puede formar una composición de copolímero multimodal de polietileno que tiene una densidad muy baja sin incrustaciones en el reactor. Además, los componentes de alto y de bajo peso molecular de los polímeros formados son miscibles y el polímero muestra unos bajos niveles de geles.

Así, en una realización preferida, el invento proporciona un proceso para la preparación de una lámina que comprende:

45 (I) en una primera etapa la polimerización del etileno y al menos una C₄₋₁₀-alfa-olefina en presencia de un catalizador de sitio único en la fase de suspensión acuosa espesa para formar un componente de peso molecular bajo;

transferir la mezcla de la reacción resultante a un reactor de fase gaseosa y;

50 (II) polimerización de etileno y de al menos una C₄₋₁₀-alfa-olefina en la fase gaseosa en presencia de la mezcla de la reacción obtenida a partir del estado (I) en la que dicha fracción de peso molecular alto comprende al menos un comonomero de alfa-olefina diferente del usado en la fracción de peso molecular más bajo, para formar un componente de peso molecular más alto;

para producir un copolímero multimodal de polietileno con una densidad inferior a 915 kg/m^3 y una M_w/M_n de 2,5 a 10;

y para formar el copolímero multimodal de polietileno en una lámina.

5 El polímero VLDPE formado por el proceso del invento es multimodal, por ejemplo bimodal. Éste puede resultar del proceso del invento que implica en las dos etapas de polimerización independientes una polimerización de la suspensión acuosa espesa, por ejemplo en un reactor de bucle, seguida por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de fase gaseosa.

10 La fracción de polímero de peso molecular más bajo es preferiblemente producida en la fase de suspensión acuosa espesa, por ejemplo en un reactor de bucle que opera de forma continua en la que el etileno es polimerizado en presencia de un catalizador de polimerización como se ha dicho anteriormente, y opcionalmente un agente de transferencia en cadena tal como el hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano. Para los reactores de suspensión acuosa espesa la temperatura de la reacción estará generalmente comprendida entre 60 y 110°C (por ejemplo 85 - 110°C), la presión en el reactor estará comprendida entre 5 y 80 bar (por ejemplo, 50 - 70 bar, preferiblemente 55 - 70 bar), y el tiempo de permanencia estará generalmente comprendido entre $0,3$ y 5 horas, por ejemplo de $0,5$ a 2 horas). Se añade C_4 al comonomero C_{12} alfa-olefina para controlar la densidad de la fracción del copolímero de peso molecular más bajo.

15 Preferiblemente, la concentración de hidrógeno se selecciona de modo que la fracción del copolímero de peso molecular bajo tenga la tasa de flujo de fusión (MFR₂) deseada. Más preferiblemente, la relación molar del hidrógeno con el etileno está entre $0,1$ y $1,5$ mol/kmol, más preferiblemente, entre $0,2$ y $1,0$ mol/kmol.

20 La suspensión acuosa espesa es retirada de forma intermitente o continua del reactor de fase de suspensión acuosa espesa y transferida a una unidad de separación en la que al menos los agentes de transferencia en cadena (por ejemplo hidrógeno) son separados del polímero. El polímero que contiene el catalizador activo es después introducido en un reactor de fase gaseosa en el que la polimerización avanza en presencia de etileno adicional, el comonomero o comonomeros y opcionalmente el agente de transferencia en cadena para producir la fracción de copolímero de peso molecular más alto. El polímero es extraído de forma intermitente o continua del reactor de fase gaseosa y los hidrocarburos restantes son separados del polímero.

25 Las condiciones en el reactor de fase gaseosa se seleccionan de modo que el polímero de etileno tenga las propiedades deseadas. Preferiblemente, la temperatura en el reactor está comprendida entre 50 y 100°C , preferiblemente entre 60 y 85°C , y la presión está comprendida entre 10 y 40 bar. La relación molar del hidrógeno con el etileno está comprendida entre 0 y 2 mol/kmol, más preferiblemente entre 0 y 1 mol/kmol, por ejemplo entre 0 y $0,5$ mol/kmol o $0,5$ a 1 mol/kmol dependiendo de la aplicación final deseada. La relación del comonomero de alfa-olefina con el etileno está comprendida preferiblemente entre 1 y 100 mol/kmol, más preferiblemente entre 5 y 50 mol/kmol, y lo más preferible entre 5 y 30 mol/kmol.

30 Los comonomeros que pueden ser empleados en el presente invento incluyen C_{4-10} alfa-olefinas, preferiblemente seleccionadas de but-1-eno, hex-1-eno, 4-metil-pent-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, y dec-1-eno, por ejemplo but-1-eno y hex-1-eno. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de hexano o una mezcla de hexeno y buteno en ambas fases de suspensión acuosa espesa y gaseosa. En una realización del invento solamente se usa un comonomero. Dicho comonomero es, por ejemplo hexeno o buteno, preferiblemente hexeno. Típicamente en aplicaciones de lámina el hexeno se usa preferiblemente como comonomero. En tales aplicaciones de láminas el valor de MFR_2 de la composición VLDPE es preferiblemente menor de 5 , más preferiblemente menor de $2\text{g}/10\text{min}$.

35 De acuerdo con una realización, la composición VLDPE comprende solamente un comonomero y la densidad de la composición es inferior a 915 kg/m^3 .

40 En otra realización del invento la composición VLDPE comprende al menos dos comonomeros, de forma que la composición es un terpolímero. Los dos comonomeros son preferiblemente una mezcla de hexeno y buteno. En un proceso preferido de varias etapas los dos o más, preferiblemente dos, comonomeros pueden ser añadidos en el mismo reactor de polimerización o cada comonomero en un reactor diferente. De este modo, en caso de reactores secuenciales, tal como un sistema de reactor de suspensión acuosa espesa - fase gaseosa los dos o más, preferiblemente dos, comonomeros pueden ambos ser añadidos en el primer reactor (por ejemplo un reactor de suspensión acuosa espesa) y en el posterior reactor (por ejemplo, el reactor de fase gaseosa).

45 Alternativamente, los uno o más, preferiblemente dos comonomeros, pueden ser añadidos a solamente uno de los reactores de varias etapas, por ejemplo en el caso de reactores de bucle y de fase gaseosa, sólo uno de estos dos reactores.

50 En una realización posterior los dos comonomeros se añaden cada uno en reactores diferentes, por ejemplo en un sistema de varios reactores, un comonomero es añadido en el primer reactor, tal como suspensión acuosa espesa, preferiblemente de bucle, y el otro comonomero se añade solamente en el siguiente reactor, tal como un reactor de gas.

Alternativamente, uno de los comonómeros puede ser añadido en cada reactor de un sistema de varios reactores, y el otro u otros comonómeros solamente en un reactor.

5 En otra realización posterior la composición VLDPE comprende un comonómero y tiene una densidad menor de 915 kg/m^3 , y una MFR_2 inferior a 5 g/10min , por ejemplo una MFR_2 de 2 a 5 g/10 min para lámina fundida y de 0,01 hasta 2 g/10min para lámina soplada.

En una realización preferida del invento la composición comprende al menos dos comonómeros al menos en una de las fracciones de copolímeros LMW y HMW. Los al menos dos comonómeros están preferiblemente presentes en el copolímero HMW y opcionalmente también en el copolímero LMW.

10 Además preferiblemente la fracción HMW es un copolímero de etileno con dos comonómeros, y la fracción LMW es un copolímero de etileno con un comonómero solamente, cuyo único comonómero es típicamente el mismo de los comonómeros del copolímero HMW. Convenientemente, el comonómero presente en el copolímero LMW es el comonómero de peso molecular bajo (MW) de los al menos dos comonómeros de la fracción de peso molecular alto.

15 Se ha encontrado de forma imprevista que sustituyendo parte del contenido del comonómero de MW más alto por el comonómero de MW más bajo en al menos una de las fracciones de LMW y de HMW se forma una composición de polietileno con al menos unas propiedades de procesabilidad y mecánicas comparables, tales como unas buenas propiedades de sellado y de resistencia (expresadas como caída de dardo), que la composición con una cantidad de comonómero similar total (mol %) pero conteniendo solamente dicho comonómero de MW más alto. Sorprendentemente, el equilibrio adecuado se obtiene también con una composición que comprende un copolímero LMW con solamente un comonómero MW bajo y un copolímero HMW con unos comonómeros bajo y alto.

20 Típicamente, la composición de copolímero comprende dos comonómeros que pueden ser por ejemplo C4-C12 α -olefinas como se han definido anteriormente, preferiblemente hexeno como comonómero de MW más alto y buteno como comonómero de MW más bajo. En una realización preferida al menos el copolímero HMW comprende hexeno y buteno. El copolímero LMW puede comprender al menos el comonómero de MW más bajo, preferiblemente sólo dicho comonómero de MW más bajo, el cual convenientemente es buteno.

25 Además, tales composiciones de copolímero de polietileno del invento con al menos dos comonómeros pueden adicionalmente tener una densidad muy baja como se ha definido anteriormente.

30 La composición del invento con al menos dos comonómeros puede tener una densidad muy baja combinada con una MWD estrecha y una distribución de comonómeros estrecha, lo que da lugar a un ventajoso equilibrio de propiedades mecánicas y de procesamiento. También se obtienen unas buenas temperaturas de iniciación de sellado bajas con el presente invento, por ejemplo a partir de 80°C . También de forma inesperada se pueden obtener inesperadamente unos bajos niveles de gel.

35 La sustitución parcial del comonómero de MW más alto por el comonómero de MW más bajo sorprendentemente de este modo no sacrifica las propiedades previamente obtenibles con el uso de solamente el de MW más alto. El descubrimiento de que el comonómero de MW más alto puede ser sustituido parcialmente por un comonómero de MW más bajo permite la simplificación del proceso de polimerización y es también económicamente ventajoso.

Especialmente en el caso de la composición con al menos dos comonómeros, son preferibles los siguientes contenidos de comonómero:

40 la cantidad de comonómero en la composición final es preferiblemente de 0,5 a 15 mol%, más preferiblemente de 0,5 a 10 mol%, tal como de 1,5 a 7 mol%; y/o

la cantidad del comonómero en la fracción LMW es típicamente hasta 5 mol%, preferiblemente hasta 3 mol%, más preferiblemente de 0,1 a 2%, tal como de 0,5 a 1,5%, y/o

la cantidad del comonómero en la fracción HMW es preferiblemente de 1,5 a 30 mol%, más preferiblemente de 4 a 20 mol%, tal como hasta 15 mol%; y/o

45 en caso de dos comonómeros, la relación molar entre el comonómero de MW más bajo y el comonómero alto ((comonómero de MW bajo):(comonómero de MW alto)) en la composición final es preferiblemente 1:20 a 5:1, más preferiblemente 1:10 a 3:1, tal como 1:5 a 2:1.

Típicamente, la relación molar entre el comonómero de MW más bajo y el comonómero de MW más alto en la fracción es al menos 2:1, preferiblemente como máximo 1:1; más preferiblemente como máximo 1:3, e incluso 1:9 puede por ejemplo ser deseable en algunas aplicaciones de láminas.

50 Se vio que también era posible obtener dicha composición de polietileno con al menos dos comonómeros con una baja densidad y una MFR_2 baja. Tal composición es particularmente útil para aplicaciones de lámina que incluyen láminas fundidas y sopladas.

Así, en otra realización la composición VLDPE comprende al menos dos comonómeros y tiene una densidad menor de 915 kg/m^3 , y una MFR_2 inferior a 5 g/10min , por ejemplo una MFR_2 de 2 a 5 g/10min para lámina fundida y de 0,01 a 2 g/10min para lámina soplada.

5 El polímero VLDPE puede ser pasado a una línea de lámina convencional y extruido y soplado para convertirlo en una lámina de polímero.

El VLDPE puede ser usado para formar una lámina monocapa o multicapa de una forma conocida en la técnica.

10 La composición VLDPE multimodal del invento puede ser soplada como una lámina como una monocapa o como una lámina en coextrusión. En cada uno de estos casos es posible usar la composición multimodal como tal o mezclarla con otros polímeros, especialmente LDPE de modo que la mezcla contenga de 0 a 50%, preferiblemente de 10 a 40%, y en particular de 15 a 35% de LDPE, basado en el peso de la mezcla final. Dicho LDPE que preferiblemente tiene un índice de fusión de al menos 3 g/10min , preferiblemente al menos de $6,5 \text{ g/10min}$. En tal caso el mezclado puede producirse en un tratamiento posterior en el reactor o justo antes de la extrusión. La mezcla puede ser extruida como una monocapa o puede ser coextruida con otro u otros polímeros, como es conocido en la técnica.

15 En un proceso de lámina multicapa las otras capas pueden comprender cualquier resina de polímero que tenga las propiedades y procesabilidad deseadas. Ejemplos de tales polímeros son: la capa aislante PA (poliamida) y EVA; los copolímeros polares de etileno tales como los de etileno y alcohol vinilo o los de etileno y un monómero acrilato; las capas adhesivas, por ejemplo ionómeros, copolímeros de etileno y acrilato de etilo, etc; HDPE para la rigidez; polipropileno para mejorar la resistencia al calor y la resistencia a la grasa; las resinas LDPE producidas en un proceso de alta presión; las resinas LLDPE producidas por polimerización de etileno y comonómeros de alfa-olefina en presencia de un catalizador Ziegler, de cromo o metalloceno; y resinas MDPE.

20 Además de la polimerización propiamente dicha, las láminas del invento pueden también contener antioxidantes, estabilizadores del proceso, pigmentos y otros aditivos conocidos en la técnica. Además, el polímero de polietileno del invento puede ser mezclado con otros polímeros a la vez que conservan las propiedades de sellado y mecánicas adecuadas para los usos finales deseados. Entre los ejemplos de tales polímeros adicionales que pueden ser usados se encuentran los LDPE, HDPE, MDPE, LLDPE, EMA, EBA y EVA. Típicamente, hasta aproximadamente el 50% en peso del polímero total, puede estar constituido por tales polímeros adicionales, más preferiblemente hasta el 30% en peso en el caso de HDPE, MDPE o LLDPE.

30 Las láminas de polímero formadas a partir del polímero del invento muestran unos valores de caída de dardo muy altos, de 1.000 a 1.700 g (medidos de acuerdo con la ISO 7765-1, método A usando muestras de láminas sopladas de 40 micras) dependiendo del o de los comonómeros usados, es decir con al menos dos, por ejemplo terpolímeros, los valores de 1.000 a 1.500 g obtenidos y con el uso de solamente un comonómero, por ejemplo hexano, se obtienen típicamente valores de 1.500-1.700. Normalmente tales valores altos se obtienen para grados de sitio único unimodal.

35 También se han obtenido buenas propiedades de viscosidad en caliente y/o de rasgado.

40 En consecuencia, la junta estanca que se forma entre las superficies que hay que sellar es puesto en carga mientras todavía está caliente. Esto significa que las propiedades de viscosidad en caliente del polietileno son cruciales para asegurar la formación de un fuerte sellado incluso antes de enfriarse. Todos los polímeros tienen una ventana dentro de la cual se puede producir el sellado, es decir en la que el material extruido se llega a fundir parcialmente. Tradicionalmente esta ventana de sellado ha sido más bien estrecha, lo que significa que el control de la temperatura durante el proceso de sellado en caliente es crítica. Los polímeros del invento permiten una ventana de sellado más ancha para permitir que se produzca la operación de sellado a una temperatura más baja y aseguran que el control de la temperatura durante el sellado en caliente sea menos importante. Operando a una temperatura más baja existen las ventajas de que el artículo que va a ser sellado no esté expuesto a una temperatura alta ni que cualquier otro componente del revestimiento o lámina de extrusión que puede no estar implicado en el sellado tampoco esté expuesto a una temperatura alta. También existen unas ventajas económicas ya que por supuesto son más baratas de generar y mantener unas temperaturas más bajas.

A continuación se ilustrará el presente invento mediante los siguientes ejemplos no limitativos y las figuras. La Figura 1 muestra el contenido en gel de las láminas de los ejemplos 14 a 18.

50 **Métodos de determinación y definiciones usados en las reivindicaciones, en la anterior descripción y en la parte experimental:**

La tasa de flujo de fusión (MFR, a veces también denominada índice de fusión) de acuerdo con la ISO 1133, a 190°C . La carga usada en la medida se indica como un subíndice, es decir MFR_2 indica la MFR medida con 2,16 kg de carga.

55 Los promedios de los pesos moleculares y la distribución de los mismos se midieron con un instrumento Waters Alliance GPCV2000 SEC con un viscosímetro en línea a 140°C usando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con

2,6-diterbutilo-4-metilfenol (BHT) como antidiluyente. Se usó un conjunto de dos camas mezcladas y una columna TSK-Gel de 10^7 \AA de Toso Haas y el sistema fue calibrado de acuerdo con las normas de poliestireno NMWD (de los laboratorios Polymer). Los análisis fueron realizados siguiendo los principios de los métodos de ensayo normalizados ISO 16014-2:2003 e ISO 16014-4:2003.

5 La densidad fue determinada de acuerdo con la ISO 1183-1987.

Los contenidos de comonomeros, por ejemplo de but-1-eno y hex-1-eno de los polímeros fueron determinados por el ^{13}C NMR de una forma conocida en la técnica y en la literatura de patentes.

10 Los puntos de fusión (temperatura de fusión) y la cristalinidad se determinaron mediante la DSC (Calorimetría de Exploración Diferencial) usando la medida Mettler Toledo DSC822: fusión a 180°C durante 5 minutos, enfriamiento de 10°C por minuto hasta 0°C , y después calentado desde 0°C hasta 180°C a una tasa de 10°C por minuto.

15 Los contenidos en gel se determinaron de la siguiente forma: las muestras de polímero fueron mezcladas con un estabilizador de polímero, B215 (una mezcla de Irganox), antes de ser convertidos en pastillas. 200 g de pastillas de polímero fueron extruidas hasta una lámina con un espesor de $80 \mu\text{m}$ y una anchura de 80 mm , la tasa de extrusión fue de 70 mm/s (extruidor COLLIN, contador de gel SEMYRE). Los geles en el intervalo de tamaño inferior a 50 y 150 , 150 - 600 , 600 - 1005 y superior a $1005 \mu\text{m}$ fueron registrados por un método de exploración conocido en la técnica. Los geles con una longitud superior a $0,15 \text{ mm}$ fueron después expuestos y usados como el parámetro más indicativo de la calidad de la lámina producida. En el caso de geles (sílice o polímero) disminuye la transparencia, esas manchas son registradas como geles.

20 La reología de los polímeros fue determinada usando el Rheometrics RDA II Dynamic Rheometer. Las medidas fueron realizadas a 190°C en una atmósfera de nitrógeno. Las medidas dieron un módulo de almacenamiento (G') y un módulo de pérdida (G'') junto con un valor absoluto de viscosidad compleja (η^*) en función de la frecuencia (ω) o valor absoluto del módulo complejo (G^*).

$$h^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)} / \omega$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

25 De acuerdo con la función de la viscosidad compleja de la regla de Cox-Merz $\eta^*(\omega)$ es la misma que la función de la viscosidad convencional (viscosidad en función de la tasa de rotura por cizallamiento), si la frecuencia se toma en radianes/s. Si esta ecuación empírica es válida el valor absoluto del módulo complejo corresponde a la tensión de rotura por cizallamiento en las medidas de la viscosidad convencionales (que es un estado permanente). Esto significa que la función $\eta^*(G^*)$ es la misma que la de la viscosidad en función de la tensión de rotura por cizallamiento.

30 En el presente invento la viscosidad a una baja tensión de rotura por cizallamiento o η^* a una viscosidad G^* baja (la cual sirve como una aproximación de la llamada viscosidad cero) y la viscosidad de la tasa de rotura por cizallamiento cero se usaron como una medida del peso molecular medio. Por otra parte, la pseudoplasticidad, que es la disminución de viscosidad con G^* , se hace más pronunciada cuanto más amplia es la distribución del peso molecular. Esta propiedad puede ser aproximada definiendo un índice de pseudoplasticidad, SHI, como la relación de viscosidades en dos diferentes tensiones de rotura por cizallamiento. En los ejemplos que vienen a continuación las tensiones de rotura por cizallamiento (o G^*) se usaron 1 y 100 kPa . Así:

$$\text{SHI}_{1/100} = \eta^*_{1} / \eta^*_{100}$$

en donde

40 η^*_{1} es la viscosidad de la tasa de rotura por cizallamiento a 1 kPa

η^*_{100} es la viscosidad compleja a $G^* = 100 \text{ kPa}$.

45 Como se ha mencionado antes, la función del módulo de almacenamiento $G'(\omega)$, y la función del módulo de pérdida, $G''(\omega)$, se obtuvieron como funciones primarias a partir de medidas dinámicas. El valor del módulo de almacenamiento a un valor específico de módulo de pérdida aumenta con la amplitud de la distribución del peso molecular. No obstante, esta cantidad es altamente dependiente de la forma de la distribución del peso molecular del polímero. En los ejemplos se usó el valor de G' en $G''=5\text{kPa}$. En cuanto al cálculo del índice de pseudoplasticidad (SHI), el cual es correlativo con MWD y es independiente de MW, se hace referencia a Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L. Lethinen, A. Tanner, J. Seppälä, J. Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol. Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362, y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L. Borealis Polymers Oy, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995).

50

La caída de dardo se mide usando la ISO 7765-1, método "A". Un dardo con una cabeza semiesférica de 38 mm de diámetro es dejado caer desde una altura de 0,66 m sobre una lámina fijada sobre un agujero. Si falla el espécimen, el peso del dardo es reducido, y si no falla se aumenta el peso. Se ensayan al menos 20 especímenes. Se calcula el peso resultante en el fallo del 50% de los especímenes.

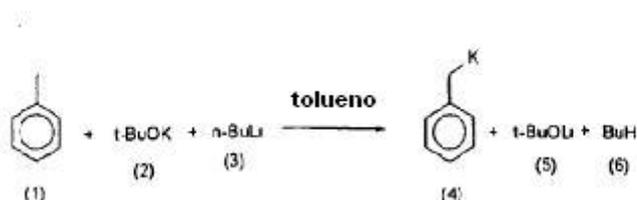
5 **Ejemplo I de preparación del catalizador**

Se combinaron 134 gramos de un complejo de metalloceno (bis(n-butildiciclopentadienilo) dicloruro de hafnio suministrado por Witco como TA02823, que contienen el 0,36% en peso de Hf) y 9,67 kg de una solución al 30% de metilalumoxano (MAO) en tolueno (suministrado por Albermale) fueron combinados y se añadieron 3,18 kg secos de tolueno purificado. La solución compleja fue añadida sobre 17 kg del portador de sílice Sylopol 55 SJ de Grace. El complejo fue alimentado muy lentamente con una pulverización uniforme durante 2 horas. La temperatura se mantuvo por debajo de 30°C. Se permitió a la mezcla reaccionar durante 3 horas después de la adición del complejo a 30°C. El sólido catalizador así obtenido fue secado mediante purga con nitrógeno a 50°C durante 3 horas y después recuperado.

Ejemplo 2 de preparación del catalizador:

15 Benzilación de (n-BuCp)₂HfCl₂ mediante el uso de benzilo de potasio.

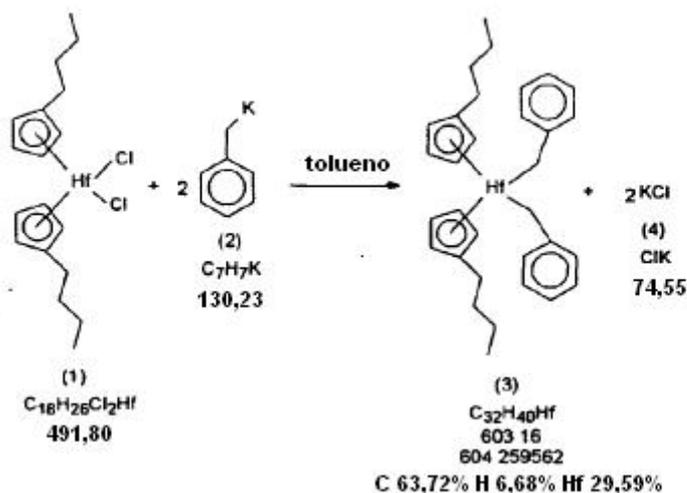
Síntesis de benzilo potásico



Primero, se disolvieron 200 mmoles de ten-butóxido potásico (Fluka 60100, 97%) en 250 ml de tolueno. A continuación, se añadieron 200 mmoles de n-butóxido de litio (R2,5 M de solución en hexanos, Aldrich) durante 15 horas. La mezcla pasó del blanco al rojo. La mezcla fue agitada durante 2,5 días. Después fue filtrada y lavada con tolueno (5x100ml) y pentano (50 ml). Como consecuencia, se obtuvieron 21,7 gramos de benzilo potásico como un sólido insoluble de tolueno de color rojo ladrillo. La producción fue el 83%.

¹H-NMR en THF-d₈, δ(ppm): 6,01 (m, 2H), 4,68 (t, 1H), 2,22 (s, 2H). Los desplazamientos químicos son con respecto a la señal del disolvente a 3,60 ppm. ¹³C-NMR en THF-d₈, δ(ppm): 152,3, 129,4, 110,1 94,3, 51,6. Los desplazamientos químicos son con respecto a la señal del disolvente a 66,50 (el pico medio).

Síntesis de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂



Se mezclaron a 20°C 6,87 mmoles bis(n-butilciclopentadienilo) dicloruro de hafnio y 150 ml de tolueno para dar una solución marrón-gris. A continuación, se añadieron a la solución a 0°C 14,74 mmoles de benzilo potásico preparados

como se ha descrito anteriormente como un sólido durante 10 minutos. El baño frío fue retirado y la mezcla fue agitada a 20°C durante 3 horas. El disolvente fue retirado a presión reducida y el resto fue extraído con 3x30 ml de pentano. El disolvente fue retirado de las soluciones de pentano combinado dando 3,86 g de (n-BuCp)₂Hf(CH₂Ph)₂ como líquido amarillo. La producción fue el 93%.

- 5 ¹H-NMR en tolueno-d_x, δ(ppm): 7,44 (t, 4H), 7,11 (d, 4H), 7,08 (t, 2H), 5,75 (m, 4H), 5,67 (m, 4H), 2,33 (t, 4H), 1,77 (s, 4H), 1,54 (m, 4H), 1,43 (m, 4H), 1,07 (t, 6H). Las desviaciones químicas son con respecto a la señal del disolvente a 2,30 ppm (el pico medio). Análisis elemental: C 63,57% (calc. 63,72), H 6,79% (calc. 6,68), Hf 29,78% (calc. 29,59), K<0,1% (calc. 0).

Soporte y activación del catalizador

- 10 El metalloceno fue soportado y activado como en el Ejemplo 1 de Preparación del Catalizador, excepto en que los 134 gramos de (n-BuCp)₂HfCl₂ fue sustituido por 164 gramos de (n-BuCp)₂HfCH₂Ph₂ preparados como se ha descrito antes y se utilizó el portador de sílice SP9-391 (suministrado por Grace).

Ejemplo 1

- 15 Un reactor de bucle operado de forma continua con un volumen de 500 dm³ fue operado a 85°C de temperatura y 58 bar de presión. En el reactor se introdujeron diluyente de propano, etileno, comonomero de but-1-eno, hidrógeno y el catalizador de polimerización 1 preparado de acuerdo con el ejemplo 1 del Catalizador. En unas cantidades tales que la concentración de etileno en la fase líquida del reactor de bucle fue de 6 mol-%, la relación de hidrógeno con etileno fue de 0,64 mol/kmol, la relación de but-1-eno con etileno fue de 185 mol/kmol y la tasa de producción de polímero en el reactor fue de 28 kg/h. El polímero así formado tuvo un índice de fusión MFR₂ de 115 g/10 min y una densidad de 936 kg/m³.

- 20 La suspensión acuosa espesa fue retirada de forma intermitente del reactor usando una columna decantadora y dirigida a un depósito separador del líquido refrigerante y de su vapor saturado operado a una temperatura de aproximadamente 3 bar.

- 25 Del depósito separador, que contiene una pequeña cantidad de hidrocarburos residuales, fue transferida a un reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75°C y 20 bar de presión. En el reactor de fase gaseosa también se introdujo etileno, but-1-eno comonomero y nitrógeno como gas inerte en tales cantidades que la concentración de etileno en el gas circulante fue de 22% por mol, la relación de hidrógeno con el etileno fue aproximadamente 1,1, la relación de but-1-eno con el etileno fue de 55 mol/kmol, y la tasa de producción de polímero fue 30 kg/h.

- 30 La producción distribuida entre los reactores de bucle y de fase gaseosa fue así 48/52.

Ejemplo 2

- 35 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que las condiciones del proceso se ajustaron como se muestra en el Cuadro 1. El polímero recogido del reactor de fase gaseosa fue estabilizado añadiendo al material en polvo 460 ppm Irganox B561. El polímero estabilizado fue el extruido y convertido en pastillas en atmósfera de nitrógeno con el extruidor CIM90P producido por Japan Steel Works. La temperatura de fusión fue de 217°C, la producción total fue de 280 kg/h, y la aportación de energía específica (SEI) fue 200 kWh/t.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que las condiciones del proceso se ajustaron como se muestra en el Cuadro 1.

40 **Ejemplo 4**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto en que las condiciones del proceso se ajustaron como se muestra en el Cuadro 1.

Ejemplo 5

- 45 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto en que las condiciones del proceso se ajustaron como se muestra en el Cuadro 1.

Cuadro I: Condiciones de polimerización y propiedades de los productos obtenidos en los ejemplos 1-5.

ES 2 386 967 T3

Condiciones de polimerización	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
C2 bucle	mol-%	6	6,6	6,5	6,2	6,1
H2/C2 bucle	mol/kmol	0,64	0,63	0,63	0,47	0,48
C4/C2 bucle	mol/kmol	185	183	176	0	0
C6/C2 bucle	mol/kmol	0	0	0	142	145
MFR ₂ bucle	g/10 min	115	120	130	95	90
Bucle densidad	Kg/m ³	936	936	936	943	942
Tasa de producción	Bucle kg/h	28	28	28	35	35
C2 GPR	mol-%	22	23	24	44	47
H2/C2 GPR	mol/kmol	1,1	1,2	1,7	0,3	0,26
C4/C2 GPR (1-buteno)	mol/kmol	55	48	45	0	0
C6/C2 GPR (1-hexeno)	mol/kmol	0	0	0	15	11
Tasa de producción GPR	Kg/h	30	30	30	48	51
Densidad en GPR (calc)	Kg/m ³	886	895	895	880	890
Estratificación de la producción bucle/GPR		48/52	49/51	49/51	45/55	42/58
Irganox B561	Ppm	-	460	-	1.600	1.600
CIM 90P Producción total	Kg/h	-	280	-	280	280
CIM 90P temperatura de fusión del extruidor	°C	-	217	-	237	240
CIM 90P SEI (aportación de energía específica)	kWh/t	-	200	-	230	240
MFR, producto final, polvo	g/10min	6,6	10	18	0,8	0,65
Densidad, producto final, polvo	Kg/m ³	910	915	915	908	912

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Densidad	kg/m ³	910	912	915	907	910
MFR ₂	g/10min	6	10	18	0,78	0,65
M _w	g/mol	78.300	67.800	56.100	141.000	142.000
M _n	g/mol	21.500	19.600	17.900	27.200	28.200
M _w /M _n		3,6	3,5	3,1	5,2	5
H _{ikPa}	Pa.s	1.430	780	300	11.200	13.400
SHI _{i/100}		2,7	2,3	2,1	4,8	4,1
G' _{5kPa}		780	630	600	1.070	990
Densidad de la pastilla	kg/m ³	911,8	915	915	907,9	912,1
Contenido de 1-buteno	Peso-%	10,5	8,1	8,1	-	-
Contenido de 1-hexeno	Peso-%	-	-	-	13,8	10,9
T _m	°C	115,5	115,8	117,2	121,6	120,8
Cristalinidad	%	31,1	36,7	35,1	28,1	31,6

Ejemplos 6 a 11

- 5 Los ejemplos 6 a 11 se realizaron de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 1 usando las condiciones etc expuestas en el cuadro 3 anterior. En los ejemplos 7 a 13 se empleó el catalizador 2 (véase el Ejemplo 2 anterior de preparación del catalizador).

Ejemplos 12 y 13

- 10 En los ejemplos 12 y 13 se empleó el catalizador 2 (para la preparación véase el Ejemplo 2 anterior de preparación del catalizador). Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que las condiciones del proceso se ajustaron como se muestra en el Cuadro 3, y no se utilizó una columna decantadora y la polimerización de la fase gaseosa se produjo a 80°C. El polímero recogido del reactor de fase gaseosa fue estabilizado añadiendo al polvo 500 ppm de Irganox 1010 y 1.000 ppm ppm de Irgafos 168. El polímero estabilizado fue extruido y convertido en pastillas en atmósfera de nitrógeno con el extruidor CIM 90P, fabricado por Japan Steel Works. La temperatura de fusión fue 213°C, la producción fue de 220 kg/h y la aportación de energía específica (SEI) fue de 249 kW/t.
- 15 En el ejemplo 13 el paso de polimerización efectivo descrito en el cuadro 3 fue precedido por un paso de prepolimerización, cuyas condiciones están dadas en el cuadro 3. El producto prepolimerizado fue inmediatamente transferido al reactor de bucle para polimerizar la fracción LMW en presencia del prepolímero.

Cuadro 3a: Paso de prepolimerización del ejemplo 13.

Reactor	Temperatura °C	C2/Cat	C4/C2	Diluyente
Bucle 50 dm ³	60	100 kg/kg	25 kg/ton	propano

Cuadro 3

ES 2 386 967 T3

Ejemplo	6	7	8	9	10	11	13
	Cat 1	Cat 2					
C2 bucle mol-%	7,2	7,5	6,7	7,1	6,3	7	12
H2/C2 bucle mol-%	0,64	0,55	0,46	0,48	0,62	0,42	0,5
C4/C2 bucle mol-%	161	149	165	138	154	118	120
C6/C2 bucle mol-%	0	0	0	0	0	0	0
MFR2 bucle g/10min	130	105	140	115	260	80	90
Densidad bucle kg/m ³	936	934	935	936	935	935	934
Tasa producción bucle kg/h	20	25	35	34	27	35	
C2 GPR mol-%	20	47	43	39	40	40	
C2 presión bares							7,6
H2/C2 GPR mol/kmol	1,3	1,1	1,3	1,1	0,98	0,4	0,5
C4/C2 GPR mol/kmol	0	0	0	0	0	0	24
C6/C2 GPR mol/kmol	12,8	20	20	20	21	19	14
Tasa producción GPR kg/h	20	25	34	35	28	35	
Estratificación producción Bucle/GPR	50/50	50/50	50/50	49/51		49/51	50/50
Irganox B561 ppm	-	-	450	475	-	1.560	500
CIM 90P producción total kg/h	-	-	285	282	-	282	
CIM 90P temperatura fusión °C	-	-	170	174	-	185	
CIM 90P SEI kWh/t	-	-	131	147	-	192	
Densidad del polvo Kg/m ³	914	914	912	912	913,5	912	914
	polvo	polvo			polvo		

Ejemplo 12 borrado

Propiedades de las pastillas. Cuadro 4

Propiedad	Unidad	6	7	8	9	10	11	13
	Ejemplo	6	7	8	9	10	11	13
MFR ₂	g/10min	9,5	9,4	20	11	17	11	1,5
M _w	g/mol	70.700		59.700	70.000	61.600		
M _n	g/mol	18.900		13.600	18.400	11.600		
M _w /M _n		3,7		4,4	3,8	5,3		
H _{1kPa}	Pa.s	970	880	350	730			
SHI _{1/100}		3,3	3,0	2,7	3,1			

G'5Pa		970	900	840	930			
Densidad de Las pastillas	Kg/m ³	914	914,8	914,6	914,8	913,5	913,5	
Contenido 1-buteno	Peso-%	2,1	2,1	2,7	n.p.	2,4	n.p.	
Contenido 1-hexeno	Peso-%	9,5	8,7	8,3	n.p.	12,5	n.p.	
Tm	°C	117,3	116,7	116,7	116,4			
Cristalinidad	%	36,4	35,5	37,8	37,1			

Ejemplos 14 a 18

Se utilizó el catalizador 2, preparado de acuerdo con el ejemplo 2 de preparación del catalizador expuesto antes para la preparación de un polímero bimodal en lámina (MFR₂ = 0,2-1 g/10, densidad = 903-917 kg/m³) utilizando un reactor a escala de laboratorio 8:1 con alimentación continua de monómeros y de comonómeros. Los polímeros bimodales se hicieron usando el siguiente procedimiento:

5

Paso 1: Polimerización de la solución acuosa espesa

El comonómero usado fue el 1-buteno (100 ml). El peso molecular de la solución acuosa espesa se ajustó con un mezcla de gas con 2.980 ppm de hidrógeno. La presión parcial del monómero (etileno) fue 6,2 bar, presión total 21 bar. La temperatura del reactor fue 85°C, y un volumen de 3,8 l de solución acuosa espesa de isobutano líquido.

10

Paso 2: Polimerización de la fase gaseosa (para producir la fracción de peso molecular más alto solamente con baja densidad y una cantidad más alta de comonómero incorporado).

El comonómero usado fue una mezcla de 1-buteno y 1-hexeno. El gas inerte usado fue nitrógeno o n-propano. La presión parcial del monómero (etileno) fue 6,2 bar, la presión total 21 bar. La temperatura del reactor 70°C. La estratificación de los pasos fue 50/50. El Cuadro 5 expone las condiciones de polimerización.

15

Cuadro 5

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17*	Ejemplo 18
	Catalizador	2	2	2	2	2
	Cantidad de catalizador g	1,12	1,62	1,47	1,11	1,12
bucle	Etileno bar	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
	Hidrógeno en etileno mol ppm	2.980	2.980	2.980	2.980	2.980
	Buteno ml	100	100	100	100	100
	MFR2 bucle g/10min	10	100	150	166	149
	Densidad kg/m ³	932		932	938	936
Fase gaseosa	Etileno bar	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
	Propano bar	14,8	14,8	0	0	0
	Nitrógeno bar	0	0	14,8	14,8	14,8

	Hidrógeno en etileno mol ppm	0	0	0	0	0
	Buteno ml	160	160	160	0	320
	Hexeno ml	160	160	160	320	0
	Densidad (calc) kg/m ³	884		889	896	886
bimodal	MFR2 (final) g/10min	0,18	0,12	0,43	0,94	0,38
	MW final g/mol	200.000	225.000	160.000	150.000	165.000
	MWD	8	8	7,3	6,5	6,6
	Densidad (final) kg/m ³	908	903	911	917	911
	Tiempo transcurrido bucle/gas min	38/57	22/43	34/67	56/90	55/81
	Productividad g/g	1.560	1.100	1.200	1.900	1.660
	Actividad kg/gh	1,0	1,0	0,7	0,8	0,7

* fuera de la reivindicación 1

5 Los polímeros bimodales de los ejemplos 14-18 fueron después mezclados con 1.500 ppm de polímero estabilizador, B215 (una mezcla de Irganox), antes de convertirlos en pastillas. Se extruyeron 200 g de pastillas de polímero en forma de lámina (ancho 80 mm, espesor 80 µm). Se registraron geles de un tamaño inferior a 60, entre 50 y 150, entre 150 y 600, entre 600 y 1.005 y superior a 1.005 µm. Los geles con una longitud superior a 0,15 mm fueron expuestos y usados como el parámetro más indicativo de la calidad del producto en láminas.

Los resultados están expuestos en el Cuadro 6.

10 El contenido de gel del polímero bimodal fue sorprendentemente bajo especialmente en el caso de los terpolímeros. El grupo de polímeros del invento con dos o más comonómeros, preferiblemente terpolímeros, están representados por los ejemplos 14 a 16 (buteno/hexeno = 1/1) en el paso 2, como se ha mostrado en el Cuadro 5.

Cuadro 6

	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Catalizador	4	3	3	4	4
Cantidad de catalizador g	1,12	1,62	1,47	1,11	1,12
Calidad óptica geles/kg	29.000	55.000	25.000	1.130.000	20.000

Estos resultados se han mostrado gráficamente en la Figura 1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una lámina que comprende un copolímero multimodal de etileno con al menos (i) una fracción de peso molecular más bajo de un copolímero de etileno y un comonómero de alfa-olefina, y (ii) una fracción de peso molecular más alto de un copolímero de etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina; en la que dicha fracción de peso molecular más alto comprende al menos un comonómero de alfa-olefina diferente del usado en la fracción de peso molecular más bajo; en la que dicho copolímero tiene una densidad inferior a 915 kg/m^3 y una Mw/Mn de 2,5 a 10.
2. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 1, en la que el copolímero tiene una densidad de 912 kg/m^3 o inferior.
- 10 3. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 1 a 2, en la que el copolímero tiene una MFR₂ de 0,05 g/10min o más, preferiblemente de 0,5 a 20 g/10min.
4. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 3, en la que el copolímero tiene una MFR₂ de 0,5 a 20 g/10min.
5. Una lámina como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la MFR₂ de la fracción de peso molecular más bajo está comprendida entre 50 y 300 g/10min.
- 15 6. Una lámina como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la relación de peso de la fracción LMW con la HMW está comprendida entre 40:60 y 60:40.
7. Una lámina como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la fracción de peso molecular más bajo o la de peso molecular más alto comprende al menos dos comonómeros.
- 20 8. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 7, en la que la fracción de peso molecular más alto comprende al menos dos comonómeros.
9. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 8, en la que la fracción de peso molecular más alto comprende al menos dos comonómeros, uno de peso molecular más bajo y otro de peso molecular más alto, y en la que dicha fracción de peso molecular más bajo comprende dicho comonómero de peso molecular más bajo.
- 25 10. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 9, en la que la fracción de peso molecular más alto comprende los comonómeros hexeno y buteno, y la fracción de peso molecular más bajo comprende buteno como comonómero.
- 30 11. Un proceso para preparar una lámina como la reivindicada en las reivindicaciones 1 a 10, en el que (a) la fracción LMW (i) es producida por la polimerización de etileno con al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización, y (b) la fracción HMW (ii) es producida por la polimerización de etileno con al menos un comonómero de alfa-olefina en presencia de un catalizador de polimerización, en el que dicha fracción de peso molecular alto comprende al menos dos comonómeros de alfa-olefina diferentes de los usados en la fracción de peso molecular bajo para obtener un copolímero de etileno que tiene una densidad inferior a 915 kg/m^3 y una Mw/Mn comprendida entre 2,5 y 10; y opcionalmente se extruye la composición obtenida para formar pastillas de polímero, y se da a dicho copolímero la forma de una lámina.
- 35 12. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 11, en el que dicho copolímero es preparado en un proceso continuo.
13. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 12, en el que el paso (a) se produce en la fase de suspensión acuosa espesa y el paso (b) en la fase gaseosa.
- 40 14. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 13, en el que dicha fase de suspensión acuosa espesa se produce en el reactor de bucle.
15. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que se usa el mismo catalizador de polimerización para formar ambas fracciones.
16. Un proceso como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el que la fracción HMW (ii) es producida en presencia de la fracción LMW y del catalizador de polimerización usado en el paso (a).
- 45 17. Un proceso como el reivindicado en las reivindicaciones 11 a 16, en el que dicho catalizador es un catalizador de sitio único.
18. Un proceso para la preparación de una lámina como el reivindicado en la reivindicación 1, que comprende:
- 50 (I) la polimerización de etileno en una primera etapa y al menos una C₄₋₁₀-alfa-olefina en presencia de un catalizador de sitio único en la fase de suspensión acuosa espesa para formar un componente de peso molecular más bajo; transferir la mezcla resultante de la reacción a un reactor de fase gaseosa, y;

- 5 (II) la polimerización de etileno y de al menos una C₄₋₁₀-alfa-olefina en la fase gaseosa en presencia de la mezcla de la reacción obtenida del estado (I) en la que dicha fracción de peso molecular más alto comprende al menos un comonomero de alfa-olefina diferente del usado en la fracción de peso molecular más bajo para formar un componente de peso molecular más alto; con objeto de conseguir con copolímero de polietileno multimodal con una densidad inferior a 915 kg/m³ y una Mw/Mn comprendida entre 2,5 y 10; y para dar a dicho etileno la forma de una lámina.
19. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 1, que es una lámina soplada que comprende un copolímero con una MFR₂ comprendida entre 0,05 y 3,0 g/10min, de modo que MFR₂ ≤ 2g/10min.
- 10 20. Una lámina como la reivindicada en la reivindicación 1, que es una lámina fundida que comprende un copolímero con una MFR₂ comprendida entre 2 y 5 g/10min.

Figura 1

