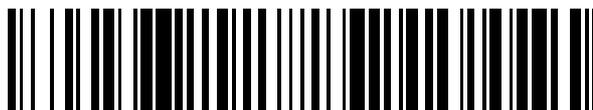


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 063**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008 E 08793641 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2185611**

54 Título: **Copolímero de etileno que presenta múltiples pendientes en la distribución de pesos moleculares y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

**05.09.2007 KR 20070090079**

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

**04.07.2013**

73 Titular/es:

**SK ENERGY CO., LTD. (100.0%)  
99, SEORIN-DONG JONGRO-GU  
SEOUL 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**SHIM, CHOON SIK;  
HAM, HYEONG TAEK;  
CHAE, SUNG SEOK;  
SHIN, DAE HO;  
KWON, SEUNG BUM;  
HAHN, JONG SOK y  
OK, MYUNG AHN**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 411 063 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

Copolímero de etileno que presenta múltiples pendientes en la distribución de pesos moleculares y método de preparación del mismo

5 [Sector técnico]

10 La presente invención se refiere a un proceso y a un sistema de catalizadores para producir un copolímero de etileno a partir de etileno y un comonómero de alfa-olefina, y más particularmente, a un proceso y sistema de catalizadores para producir un copolímero de etileno que tiene una distribución multimodal de pesos moleculares y una capacidad de procesamiento y propiedades físicas excelentes y, de este modo, puede incrementar el valor y la productividad de productos, que incluyen conductos y películas.

15 [Técnica anterior]

A efectos de que los copolímeros de etileno tengan propiedades físicas mejoradas y, al mismo tiempo, aseguren la capacidad de procesamiento, es ventajoso que los copolímeros de etileno tengan una distribución más amplia de pesos moleculares y una distribución de pesos moleculares que muestren dos o más picos en la curva de distribución de pesos moleculares.

20 En los intentos por hacer que estos copolímeros de etileno tengan una capacidad de procesamiento y propiedades físicas mejoradas, la patente de Estados Unidos No. 4935474 da a conocer un proceso que utiliza más de dos catalizadores de metaloceno que tienen diferentes velocidades de reacción en un reactor. En este proceso, se puede producir un polímero que tiene una distribución relativamente amplia de pesos moleculares o una distribución multimodal de pesos moleculares, pero es difícil para un copolímero de etileno que tiene varias distribuciones de densidad.

25 La patente de Estados Unidos No. 3592880, las patentes europeas Nos. 057420 y 237294 y la patente de Gran Bretaña No. 2020672 dan a conocer procesos de polimerización de múltiples etapas de emulsión-emulsión, la patente de Gran Bretaña No. 1505017, la patente europea No. 040992 y la patente de Estados Unidos No. 4420592 dan a conocer procesos de polimerización de múltiples etapas de fase gas-fase gas y la patente de Gran Bretaña No. 1532231 y las patentes de Estados Unidos Nos. 4368291, 4309521 y 4368304 dan a conocer procesos de polimerización de múltiples etapas de emulsión-fase gas. Además, la publicación de patente internacional PCT No. WO 9212182 da a conocer que, en el caso de un proceso en fase gas en un proceso de emulsión-fase gas, son posibles más de dos etapas. Sin embargo, un producto producido en dicha patente PCT muestra sólo una distribución bimodal de pesos moleculares a través de un proceso de dos etapas, siendo esto debido a las propiedades del catalizador y a la introducción de hidrógeno requerida debido a las propiedades del catalizador, y los ejemplos de dicha patente dan a conocer un proceso de producción de un copolímero de etileno que tiene una densidad limitada de más de  $0,930 \text{ g/cm}^3$ . De este modo, el proceso dado a conocer en dicha patente presenta las limitaciones para producir la resina de copolímero de etileno para utilizar en varias aplicaciones, incluyendo películas que tienen una resistencia al impacto elevada.

35 La patente internacional PCT No. WO 1994/17112 da a conocer un proceso de síntesis de un copolímero de etileno que tiene una distribución amplia de pesos moleculares utilizando catalizadores de metaloceno y Ziegler-Natta en un proceso de polimerización en solución. Sin embargo, en dicha patente, debido a que el copolímero de etileno muestra sólo una distribución bimodal de pesos moleculares, existe una limitación en la mejora de las propiedades físicas de los polímeros mediante la mejora del proceso.

40 La patente de Estados Unidos No. 6277931 da a conocer un proceso de polimerización de etileno que tiene una distribución bimodal de pesos moleculares utilizando dos tipos de catalizadores (metalloceno y Ziegler-Natta) en un proceso de polimerización en solución.

45 La publicación de la patente internacional PCT No. WO 2006/048257 da a conocer un proceso para producir un copolímero de etileno que tiene una distribución amplia de pesos moleculares y una distribución trimodal de pesos moleculares a través de tres reactores. En dicha patente PCT, el copolímero de etileno que tiene una distribución trimodal amplia de pesos moleculares se produce mediante la síntesis parcial de un polietileno de alta densidad de peso molecular elevado en un reactor de prepolímero, que se coloca antes de un proceso de emulsión en un proceso de emulsión-fase gas y, a continuación, se somete el prepolímero al proceso de emulsión-fase gas. Sin embargo, existe la desventaja de que, cuando la fracción de peso molecular elevado de la resina polimérica tiene una densidad elevada, afecta de manera adversa en la resistencia al impacto de películas en vista de la fracción global de la resina.

[Descripción]

[Problema técnico]

5 Por consiguiente, los presentes inventores han realizado amplios estudios para superar y resolver los problemas descritos anteriormente que aparecen en la técnica anterior y, como resultado, han desarrollado un proceso de  
 10 polimerización en solución de múltiples etapas que utiliza un sistema de catalizadores adecuados, en que se controlan las propiedades de un copolímero de etileno, que tiene una distribución estrecha de pesos moleculares y una distribución uniforme de la densidad y se produce utilizando un catalizador de sitio único, a través de un proceso  
 15 de síntesis de múltiples etapas, de manera que la capacidad de procesamiento y las propiedades físicas de la resina de etileno se pueden mejorar de manera simultánea. De manera específica, los presentes inventores han desarrollado un proceso de polimerización en solución de múltiples etapas en que se pueden producir las soluciones de copolímero de etileno que tienen distribuciones diferentes de densidad y una distribución multimodal de pesos moleculares (de manera preferente, trimodal o superior) en los respectivos reactores utilizando un comonomero de alfa-olefina que tiene más de 4 átomos de carbono y utilizando diferentes tipos de sistemas de catalizadores. En base a este desarrollo, se ha realizado la presente invención.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un método para producir un copolímero de etileno que tenga una distribución multimodal de pesos moleculares y una distribución de densidades que satisfaga las  
 20 propiedades físicas y la capacidad de procesamiento deseadas de manera simultánea.

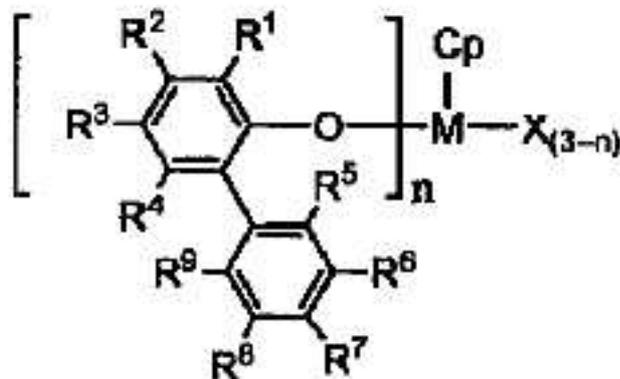
Otro objetivo de la presente invención es dar a conocer una resina de copolímero de etileno producida utilizando dicho método.

25 [Solución técnica]

Para conseguir los objetivos anteriores, la presente invención da a conocer un método para producir un copolímero de etileno, que comprende las etapas de

30 (a) polimerizar etileno, como mínimo, con una  $\alpha$ -olefina C4-C10 en un primer reactor utilizando un catalizador de metalloceno representado por la siguiente fórmula 1, que comprende ligandos de arilóxido sustituidos con un derivado de ciclopentadieno alrededor de un metal de transición y derivados de arilo en las posiciones orto, sin estar los ligandos en forma de puente, produciendo así una primera solución de copolímero:  
 35 (b) pasar la primera solución de copolímero a través de un segundo reactor, el cual contiene el mismo catalizador de metalloceno que el utilizado en la etapa (a), etileno y, como mínimo, una  $\alpha$ -olefina C4-C10, a una temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa (a), produciendo así una segunda solución de copolímero; y  
 40 (c) pasar la segunda solución de copolímero a través de un tercer reactor, el cual contiene un catalizador de Ziegler-Natta diferente del catalizador utilizado en la etapa (b), etileno y, como mínimo, una  $\alpha$ -olefina C4-C10, a una temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa (b), produciendo así una tercera solución de copolímero:

[Fórmula 1]



45 en la que M es un metal de transición del grupo IV en la tabla periódica; Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede formar un enlace  $\eta^5$  con el metal central;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  en los ligandos de arilóxido son cada uno, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo sililo que

5 contiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilo C6-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilalquilo C7-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 o arilo C6-C20, un grupo amido o fosfido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20, o un grupo mercapto o nitro sustituido con alquilo C1-20, en el que estos sustituyentes se pueden unir también opcionalmente entre sí para formar un anillo; y X se selecciona del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 diferente de un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 y un grupo amido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20; y n es un número entero entre 1 y 3.

Este proceso puede proporcionar una resina de copolímero de etileno que tiene un contenido de etileno de más del 60% en peso y una densidad de 0,900-0,950 g/cm<sup>3</sup>.

15 [Efectos ventajosos]

El copolímero de etileno producido utilizando el proceso de polimerización y el sistema de catalizadores, según la presente invención, tiene una distribución multimodal de pesos moleculares y una distribución de comonomeros y una capacidad de procesamiento y propiedades físicas excelentes y, de este modo, puede incrementar el rendimiento y el valor de productos, que incluyen conductos y películas, y puede incrementar la productividad de los productos. De manera particular, el copolímero de etileno tiene una distribución trimodal o superior de pesos moleculares o de densidad y, de este modo, cuando es un copolímero de baja densidad lineal, tiene un efecto excelente de mejora de la resistencia al impacto de películas y, cuando es un copolímero de etileno de densidad media, se puede producir en conductos, que presentan un velocidad de crecimiento subcrítico de grietas y se pueden utilizar incluso a temperaturas elevadas.

[Descripción de los dibujos]

30 La figura 1 es una curva de distribución de pesos moleculares de un copolímero de etileno producido a través de un primer y segundo reactores en el ejemplo 2 de la presente invención.

La figura 2 es una curva de distribución pesos moleculares de un copolímero de etileno producido en el ejemplo 2 de la presente invención.

La figura 3 es una curva de distribución pesos moleculares de un copolímero de etileno producido en el ejemplo 1 de la presente invención.

35 [Modo óptimo]

En lo sucesivo se describirá la presente invención en detalle.

40 Un proceso para producir un copolímero de etileno, según la presente invención, requiere un sistema de catalizadores de sitio único, el cual proporciona una distribución estrecha de pesos moleculares y permite obtener una selectividad elevada de comonomeros y una distribución estrecha de densidad. Este sistema de catalizadores comprende: un catalizador de un metal de transición del grupo IV que comprende uno o más ligandos arilóxido, sustituidos con un derivado de ciclopentadieno y derivados de arilo en las posiciones orto, sin estar los ligandos en forma de puente entre sí; y un cocatalizador de aluminóxano o un cocatalizador de un compuesto de boro.

Además, el sistema de catalizadores comprende un compuesto que incluye, como mínimo, un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica. También se utiliza en el sistema de catalizadores un catalizador de Ziegler-Natta conocido que comprende un compuesto organometálico de los grupos 1, 2 ó 13 de la tabla periódica. En la presente invención, la densidad de las fracciones de peso molecular elevado se reduce en comparación con la de fracciones de otro peso molecular, y se incrementa el contenido de moléculas de unión en la cadena y, de este modo, la presente invención da a conocer efectos sorprendentes de incremento de la resistencia al impacto para aplicaciones en películas y la mejora de la durabilidad a largo plazo a temperatura elevada para aplicaciones en conductos.

55 1. Descripción de catalizadores utilizados en la presente invención

El catalizador de Ziegler-Natta utilizado en la presente invención comprende un compuesto que incluye un metal de transición de los grupos 3 a 10 de la tabla periódica, tal como se da a conocer en la patente de Estados Unidos No. 6277931 y comprende un compuesto organometálico de los grupos 1, 2 ó 13 de la tabla periódica, de manera particular un compuesto definido por la siguiente fórmula 2:

[Fórmula 2]  $Al(X')_a(OR)_b(R)_c$

en la que X' es un átomo de halógeno y, de manera preferente, cloro, OR es un grupo alcoxi o ariloxi, y R es un grupo hidrocarbilo, de manera preferente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y a, b y c son cada uno 0, 1, 2, ó 3 con las condiciones de que a+b+c=3 y b+c =1.

Es preferente que el compuesto del metal de transición contenga, como mínimo, uno entre titanio y vanadio. Entre los compuestos de titanio se incluyen haluros de titanio (de manera especial, cloruros de titanio, de los cuales es preferente el TiCl<sub>4</sub>); alquilos de titanio; alcóxidos de titanio y compuestos de "ligandos mixtos" (es decir, compuestos que contienen más de uno de los ligandos de haluro, alquilo y alcóxido anteriores). Los compuestos de vanadio de ejemplo pueden contener también ligandos de haluro, alquilo o alcóxido. El VOCl<sub>3</sub> es el más preferente.

Es preferente que el catalizador de Ziegler-Natta utilizado en la presente invención contenga tanto titanio como vanadio. La proporción molar de Ti/V puede ser de 1:9 a 9:1, siendo las proporciones molares entre 5:5 y 2:8 particularmente preferentes. El compuesto de organoaluminio mostrado en la fórmula 2 es un componente esencial del catalizador de Ziegler-Natta. La proporción molar de aluminio con respecto al metal de transición es, de manera preferente, de 1/1 a 100/1, de manera especial de 1,2/1 a 15/1. El catalizador de metal transición y el compuesto de organoaluminio se pueden tratar térmicamente previamente a una temperatura entre 25°C y 250°C, de manera preferente entre 80°C y 200°C, durante 10 segundos a 60 minutos, se manera preferente de 30 segundos a 5 minutos, antes de introducirse en un reactor. También se puede utilizar junto con el sistema de catalizadores un compuesto de organomagnesio representado por la siguiente fórmula 3 ó 4, tal como se da a conocer en la patente de Corea No. 0328682. La proporción atómica de magnesio con respecto a una mezcla de titanio y vanadio es de 0,1:1 a 20:1, de manera preferente de 0,5:1 a 10:1.

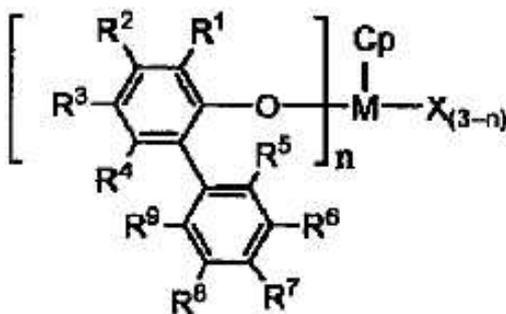
[Fórmula 3] MgR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>

[Fórmula 4] (MgR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>z</sub>.AlR<sup>5</sup><sub>3</sub>

en las que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> representan los mismos grupos alquilo o alcoxi o diferentes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono.

Tal como se muestra en la siguiente fórmula 1, el sistema de catalizadores de sitio único utilizado en la presente invención comprende un catalizador de metal de transición del grupo 4 que comprende ligandos arilóxido, sustituidos con un derivado de ciclopentadieno alrededor del metal de transición y derivados de arilo en las posiciones orto, sin estar los ligandos en forma de puente entre sí:

[Fórmula 1]



en la que M es un metal de transición del grupo IV en la tabla periódica; Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede formar un enlace  $\eta^5$  con el metal central; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> en los ligandos de arilóxido son cada uno, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo sililo que contiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilo C6-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilalquilo C7-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 o arilo C6-C20, un grupo amido o fosfido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20, o un grupo mercapto o nitro sustituido con alquilo C1-20, en el que estos sustituyentes se pueden unir también opcionalmente entre sí para formar un anillo; y X se selecciona del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 diferente de un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 y un grupo amido que tiene un grupo

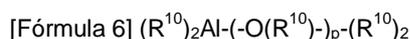
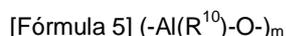
hidrocarburo C1-C20; y n es un número entero entre 1 y 3.

El sistema de catalizadores de sitio único, según la presente invención, comprende un catalizador de metal de transición de bis-arilariloxi que comprende dos ligandos, sustituidos con un derivado de ciclopentadieno alrededor del metal de transición y derivados de arilo en las posiciones orto, sin estar los ligandos en forma de puente entre sí, así como un cocatalizador de aluminóxano o un cocatalizador de un compuesto de boro.

De manera específica, otro aspecto del sistema de catalizadores de sitio único, según la presente invención, se refiere a un sistema de catalizadores que comprende dicho catalizador de metal de transición y un compuesto de aluminio o boro como cocatalizador.

A efectos de utilizar el catalizador de metal de transición de fórmula 1 como un componente catalítico activo en la producción de un comonomero de etileno y un comonomero de  $\alpha$ -olefina, el catalizador de metal de transición puede actuar de manera preferente con un compuesto de aluminóxano o un compuesto de boro como cocatalizador, que puede actuar como contraión (es decir, anión) que tiene una fuerza de unión débil, a la vez que cationiza el metal central mediante la extracción del ligando X del complejo del metal de transición.

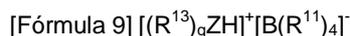
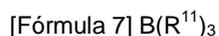
Como el compuesto de aluminóxano en la presente invención, se utiliza principalmente un aluminóxano conocido en general representado por las siguientes fórmulas 5 ó 6:



en las que R es un grupo alquilo C1-C20, de manera preferente un grupo metilo o un grupo isobutilo, y m y p son cada uno, de manera independiente, un número entero que varía de 5 a 20.

Con respecto a la proporción de mezcla entre los dos componentes para la utilización del catalizador de metal de transición de la invención como un catalizador activo real, la proporción molar del metal central:aluminio es, de manera preferente, de 1:20 a 1:10.000 y, de manera más preferente, de 1:50 a 1:5.000.

Además, el compuesto de boro que se puede utilizar como cocatalizador en la presente invención se puede seleccionar entre los compuestos representados por las siguientes fórmulas 7 a 9, tal como se puede observar en la patente de Estados Unidos No. 5.198.401:

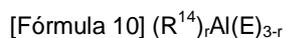


en las que B es un átomo de boro;  $R^{11}$  es un grupo fenilo no sustituido o un grupo fenilo sustituido con 3-5 sustituyentes seleccionados entre un grupo alquilo C1-C4 y un grupo alcoxi sustituido o no sustituido con un átomo de halógeno;  $R^{12}$  es un catión aromático C5-C7 cíclico o un catión aromático sustituido con alquilo, por ejemplo, un catión trifenilmetilo; Z es un átomo de nitrógeno o fósforo;  $R^{13}$  es un radical alquilo C1-C4 o un radical anilinio sustituido con dos grupos alquilo C1-C4 junto con un átomo de nitrógeno; y q es un número entero de 2 ó 3.

En el sistema de catalizadores de sitio único que comprende el cocatalizador de boro, la proporción molar del metal central:átomo de boro es, de manera preferente, de 1:0,01 a 1:100, y de manera más preferente, de 1:0,5 a 1:5.

El sistema de catalizadores de metales de transición, según la presente invención, puede comprender, si es necesario, una mezcla de dicho compuesto de boro con un compuesto de organoaluminio o una mezcla de dicho compuesto de boro con dicho aluminóxano. En este caso, el compuesto de aluminio se utiliza para eliminar un compuesto polar que actúa como envenenador catalítico en un disolvente de reacción, pero también puede actuar como un agente alquilante si X en el componente del catalizador es halógeno.

El compuesto de organoaluminio se representa mediante la siguiente fórmula:



en la que  $R^{14}$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, E es un átomo de hidrógeno o halógeno y r es un número entero que varía de 1 a 3.

En el presente documento, la proporción molar del metal central: átomo de boro: átomo de aluminio es, de manera preferente, 1: 0,1-100: 10-1.000 y, de manera más preferente: 1: 0,5-5: 25-500.

## 2. Proceso de polimerización en solución en reactores de múltiples etapas

El proceso de polimerización en solución descrito en la presente invención requiere, como mínimo, tres reactores de polimerización.

La primera reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja y se realiza la polimerización utilizando el catalizador o sistema de catalizadores de metalloceno de sitio único descrito anteriormente. El primer reactor se opera a una temperatura entre 70°C y 150°C, de manera más preferente, entre 80°C y 130°C, y una presión de 30-500 atm y, de manera preferente, 90-150 atm.

El segundo reactor contiene el catalizador o sistema de catalizadores de metalloceno de sitio único descrito anteriormente y se opera a una temperatura entre 70°C y 180°C, de manera más preferente entre 90°C y 160°C, y una presión de 30-500 atm y, de manera preferente, 90-150 atm.

El tercer reactor contiene el catalizador o sistema de catalizadores de Ziegler-Natta descrito anteriormente y se opera a una temperatura entre 170°C y 300°C. La presión de reacción en el tercer reactor se puede seleccionar en el intervalo de 30-500 atm, de manera preferente 90-150 atm.

De manera específica, la presente invención se refiere al control de las propiedades físicas del copolímero de etileno que tiene una distribución de pesos moleculares y una distribución de densidades uniformes, el cual se puede preparar utilizando el catalizador de sitio único mediante la aplicación del catalizador de sitio único al primer y segundo reactores, los cuales difieren entre sí con respecto a las condiciones del proceso, que incluyen la temperatura y la cantidad de etileno suministrado. De manera particular, en el primer reactor, se prepara un copolímero de baja densidad de peso molecular elevado en una proporción adecuada a efectos de mejorar las propiedades físicas de la resina resultante, que incluyen la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto. En el segundo reactor, se sintetiza un copolímero de etileno que tiene un intervalo de pesos moleculares y un intervalo de densidades diferentes a los del primer reactor a una temperatura superior a la del primer reactor utilizando el mismo catalizador que en el primer reactor. El producto resultante de estos procesos muestra una distribución de pesos moleculares y una distribución de densidades estrechas debido a las propiedades del catalizador metalloceno, pero el copolímero de etileno se puede controlar a través de los dos reactores, de manera que puede tener una distribución de pesos moleculares y una distribución de densidades deseadas por el fabricante. En el tercer reactor, se prepara una resina de copolímero que satisface los requisitos descritos anteriormente utilizando el catalizador de Ziegler-Natta, proporcionando así los efectos de mejora de la capacidad de procesado de la resina resultante y la mejora de la elasticidad de películas a través del control de la densidad de la resina.

Un disolvente orgánico preferente que se puede utilizar en dicho método de preparación es un hidrocarburo C3-C20 y entre los ejemplos específicos del mismo se pueden incluir butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, nonano, decano, dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

En la preparación de un copolímero de etileno con  $\alpha$ -olefina, se puede utilizar una  $\alpha$ -olefina que tiene de 3 a 18 átomos de carbono como comonómero junto con etileno, y se puede seleccionar, de manera preferente, del grupo que comprende propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. De manera más preferente, el etileno se puede copolimerizar con 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

El etileno se polimeriza con el comonómero según las condiciones de cada uno de los reactores y la proporción entre las cantidades de etileno suministradas en el primer, segundo y tercer reactores es de 1-1,6:3-5,2:3,2-6, asumiendo que la cantidad total de etileno suministrado en los tres reactores es 10.

El copolímero de etileno preparado, según el método de la presente invención, tiene, en general, un contenido de etileno de más del 60% en peso y, de manera preferente, más del 75% en peso. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparado utilizando la  $\alpha$ -olefina C4-C10 como comonómero, tal como se describe anteriormente, tiene una densidad que varía de 0,910 g/cc a 0,940 g/cc, y también se puede aplicar el método de la invención para la producción de polietileno de baja densidad o ultrabaja densidad (VLDPE o ULDPE) que tiene una densidad inferior a 0,910 g/cc.

Los intervalos de fracciones y propiedades físicas de un polímero, el cual se sintetiza en cada uno de los reactores a efectos de obtener un copolímero de etileno de distribución multimodal de pesos moleculares que tiene una capacidad de procesado y propiedades mejoradas, tal como se ha descrito anteriormente, son los siguientes.

La fracción de polímero que se produce en el primer reactor representa el 2-20% en peso y, de manera preferente, el 5-15 % en peso, en base al peso total de las fracciones de polímero que se producen en los tres reactores. Si la fracción de polímero que se produce en el primer reactor es inferior al 2% en peso, hay un efecto pequeño o inexistente en la mejora de la resistencia al impacto y si supera el 20% en peso, la resina resultante muestra una  
5 disminución destacada en la transparencia cuando se procesa en películas y requiere una energía elevada en el proceso de procesado en películas, lo que conduce a una reducción en la productividad. Con respecto al peso molecular de la fracción de polímero que se produce en el primer reactor, tiene un índice de fluidez (MI) de 0,001-1,0 g/10 min y, de manera preferente, 0,005-0,5 g/10 min, tal como se mide según la norma ASTM D2839. Si el índice de fluidez (MI) es superior a 1,0 g/10 min, no se observa una mejora diferenciable en las propiedades físicas,  
10 incluyendo la resistencia a la tracción y la resistencia al impacto, y Tetsuya Yoshikiyo y Takaaki Hattori (XIII Conferencia de conductos de plástico "Resina PE100 de rendimiento elevado con extraordinaria resistencia al crecimiento subcrítico de grietas", 2007) divulgan que, en un proceso de polimerización de múltiples etapas para producir un copolímero de etileno que tiene una distribución multimodal de pesos moleculares, las fracciones de peso molecular más elevado deben polimerizarse en las etapas anteriores a efectos de facilitar la dispersión de las  
15 fracciones de peso molecular más elevado a lo largo de la resina de polímero completo. Por esta razón, el MI de la fracción de polímero que se produce en el primer reactor está limitado a menos de 1,0 g/10 min. Además, la densidad de la fracción de polímero que se produce en el primer reactor se determina en el intervalo de 0,860-0,920 g/cm<sup>3</sup> y, de manera preferente, de 0,880-0,910 g/cm<sup>3</sup>.

20 Tal como se describe anteriormente, la resina de baja densidad se sintetiza en el primer reactor o en el primer y segundo reactores, y este procedimiento de síntesis en el primer reactor se lleva a cabo a efectos de sintetizar una resina que tenga una distribución uniforme de comonomero en la cadena polimérica utilizando un catalizador de sitio único diferente de un catalizador de Ziegler-Natta que muestra una distribución no uniforme de comonomero en la cadena polimérica, mejorando así las propiedades físicas de la resina resultante.

25 La fracción de polímero que se produce en el segundo reactor representa el 5-15% en peso y, de manera preferente, el 15-65% en peso, en base al peso total de las fracciones de polímero que se producen en el primer, segundo y tercer reactores. Si la fracción de polímero que se produce en el segundo reactor es inferior al 5% en peso, la capacidad de procesado de la resina resultante y la transparencia de las películas producidas utilizando la resina se reducen debido al copolímero de etileno de baja densidad y peso molecular elevado producido en el primer reactor. Por otro lado, si supera el 78% en peso, se reduce la fracción del polímero producida en el tercer reactor, de manera que se incrementa el consumo de energía en el procesado del copolímero y la resina resultante presenta una elasticidad reducida y no puede mostrar otras propiedades físicas mejoradas. Con respecto al peso molecular de la fracción de polímero que se produce en el segundo reactor, la fracción de polímero que se produce en el segundo  
30 reactor tiene un índice de fluidez (MI) de 0,1-10,0 g/10 min, de manera preferente de 0,3-5,0 g/10 min, tal como se mide según la norma ASTM D2839. Si el índice de fluidez (MI) es inferior a 0,1 g/10 min, el intervalo de pesos moleculares del polímero producido en el segundo reactor se solapa con el del polímero producido en el primer reactor, de manera que no se obtiene la ventaja de la reacción de tres etapas, y si el índice de fluidez supera los 10 g/min, las propiedades físicas de la resina resultante se deterioran debido al peso molecular bajo. Además, la densidad de la fracción de polímero que se produce en el segundo reactor se determina en el intervalo de 0,900-0,940 g/cm<sup>3</sup>. Los intervalos de la densidad del copolímero, que se produce en el primer reactor, y el copolímero que se produce en el segundo reactor, se ajustan a los intervalos de densidad en que se pueden optimizar las propiedades físicas de la resina resultante. Si la densidad de la fracción de copolímero que se produce en el segundo reactor es inferior a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, es similar al intervalo de densidades del copolímero que se produce  
35 en el primer reactor, de manera que no se obtiene el efecto de la reacción de tres etapas, y si es superior a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, la resina resultante se vuelve excesivamente rígida cuando se utiliza para aplicaciones, que incluyen películas.

50 El copolímero de etileno pasado a través del primer y segundo reactores tiene un índice de distribución de pesos moleculares superior a 3. Si el índice de distribución de pesos moleculares del copolímero de etileno pasado a través del primer y segundo reactores es inferior a 3, no es ampliamente diferente del caso en que se utilizan un único reactor y un catalizador de metaloceno, y no se obtiene, el efecto del control de la densidad y la distribución de pesos moleculares, reduciendo así el efecto de la mejora de la capacidad de procesado y las propiedades físicas.

55 La fracción de polímero que se produce en el tercer reactor o un reactor de una etapa superior representa el 20-75% en peso y, de manera preferente, el 30-70% en peso, en base al peso total de fracciones de polímero producidas. Si la fracción de polímero que se produce en el tercer reactor es inferior al 20% en peso, no tiene efecto en la mejora en la capacidad de procesado y si supera el 75% en peso, conduce al deterioro en las propiedades físicas, que incluyen las propiedades de resistencia al impacto, resistencia al ambiente y de sellado térmico.

60 Si un polímero se sintetiza a través de un sistema de reacción de múltiples etapas (más de dos etapas), se pueden medir las propiedades físicas de una fracción de polímero que se sintetiza en el segundo reactor, tercer reactor o un reactor de una etapa superior mediante la recogida y el análisis de la resina para cada una de las etapas del reactor,

tal como después del primer reactor o después del segundo reactor, y el análisis del polímero producido finalmente, midiendo así las propiedades físicas (densidad y peso molecular) de la fracción de polímero producida en cada una de las etapas. De manera específica, las propiedades físicas se pueden medir mediante el análisis de las propiedades físicas de un polímero, que se produce en un único reactor correspondiente a cada uno de los reactores bajo las mismas condiciones de polimerización, que incluyen la temperatura de reacción, la presión, el disolvente, los reactivos, catalizadores y tiempo de reacción, tal como se utiliza en cada uno de los reactores, o mediante el análisis de una fracción correspondiente a cada etapa según el método descrito en la literatura (B. Hagstroem, Conference on Polymer Processing ("Conferencia sobre el procesado de polímeros"), 1997). Por lo tanto, las propiedades físicas de una fracción de polímero, que se produce en cada etapa del proceso de reacción de múltiples etapas, se pueden analizar utilizando los métodos descritos anteriormente, aún cuando es difícil medir de forma directa las propiedades físicas.

El monómero o comonómero se somete a un proceso de su disolución en un disolvente antes de suministrarse a los reactores. Antes del proceso de mezcla y disolución, el monómero, el comonómero y el disolvente se someten a un proceso de purificación para eliminar el agua, oxígeno, monóxido de carbono y otras impurezas metálicas, que pueden actuar de manera potencial como envenenadores catalíticos. Tal como se conoce en la técnica, se utiliza un tamiz molecular, aluminio activado o gel de sílice en el proceso de purificación.

Antes de suministrar los materiales de partida en los reactores, se calientan o enfrían a través de un proceso de intercambio de calor para controlar la temperatura interna de los reactores. De manera específica, el control de la temperatura de los reactores es un proceso adiabático en el que no tiene lugar un intercambio de calor a través del reactor y el control del calor de la reacción cambia la temperatura del disolvente y el monómero fluye en los reactores y controla la temperatura interna de los reactores. En el método de la presente invención, el etileno, un comonómero, un catalizador, o un disolvente se pueden suministrar de manera adicional en el segundo reactor o un reactor de una etapa superior y también están controlados hasta temperaturas adecuadas a través de un proceso de intercambio de calor. En general, los componentes catalíticos se suministran en los reactores de manera independiente de otros componentes. En el presente documento, los componentes catalíticos se mezclan previamente con un disolvente o se disuelven en el mismo antes de ser suministrados a los reactores.

El tiempo de residencia en cada uno de los reactores se determina mediante el volumen diseñado y la productividad horaria de cada uno de los reactores. Los materiales en cada uno de los reactores se vuelven casi uniformes a través de una agitación adecuada, de manera que se pueden mantener en condiciones constantes de operación. El polímero o copolímero producido finalmente en el sistema de reacción se recupera a través de un proceso adecuado de eliminación del disolvente.

[Modo de la invención]

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que estos ejemplos no deben interpretarse que limitan el alcance de la presente invención.

Los polímeros de etileno producidos en los ejemplos de la presente invención se analizaron de la siguiente manera.

#### 1. Índice de fluidez (MI)

Se midió según la norma ASTM D 2839.

#### 2. Densidad

Se midió utilizando una columna de gradiente de densidad según la norma ASTM D 1505.

#### 3. Análisis del punto de fusión (Tf)

El punto de fusión se midió utilizando Dupont DSC2910 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno.

#### 4. Peso molecular y distribución de pesos moleculares

La medición se realizó utilizando PL210 GPC equipado con PL mezclado con BX2 + preCol a 135°C a una velocidad de 1,0 ml/min en presencia de un disolvente 1,2,3-triclorobenceno. Se utilizó un patrón de poliestireno PL para calibrar el peso molecular.

#### 5. Resistencia a la tracción

Se midió según la norma ASTM D638.

6. Resistencia al impacto

5 Se midió según la norma ASTM D1709.

7. Opacidad

Se midió según la norma ASTM D1003.

10

8. Sellado térmico

Se procesó un copolímero de etileno producido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos en una película y se colocaron dos láminas de la película y se adhirieron entre sí a una temperatura durante 1 segundo a una presión de 2 kg/cm<sup>2</sup>. La resistencia a la tracción de la muestra adherida se midió según la norma ASTM D638, y cuando superó 1.500 g, se registró la temperatura en ese momento como el valor de sellado con calor. De manera específica, se puede observar que, a medida que el valor de sellado térmico disminuye, disminuye el consumo de energía y la resina muestra una resistencia cuando se utiliza después de la adhesión.

15

20 9. Carga de procesado

Aunque se procesó el producto utilizando un extrusor que tenía un diámetro de 35 mm, se midió un valor de corriente aplicado al motor del extrusor como la carga de procesado.

25 10. Medición de las propiedades físicas de los conductos

A efectos de evaluar la idoneidad y la ventaja de la resina producida para aplicaciones en conductos, la resina se procesó en un conducto (diámetro externo = 16 mm y grosor = 1,45 mm) y se midió la resistencia al crecimiento subcrítico de grietas de la misma en el conducto según la norma ISO 13479.

30

Todas las pruebas relacionadas con los ejemplos se llevaron a cabo utilizando un proceso continuo de polimerización en solución tal como se menciona a continuación. En este proceso, todos flujos, que incluyen los flujos del disolvente, monómero y catalizador, se suministraron de manera continua, se separó un producto de reacción en un polímero, el disolvente y material no reaccionado, y se eliminó de manera continua el disolvente y el material no reaccionado separados. Todos los flujos de alimentación se pasaron a través de medios de adsorción conocidos habitualmente para incrementar la pureza, antes de suministrarlos al reactor y, en este proceso, se eliminaron las impurezas que envenenan el catalizador (agua, oxígeno, monóxido de carbono, etc.). Todos los materiales de partida también se almacenaron en una atmósfera de nitrógeno de pureza elevada antes de su utilización.

35

40

El proceso de polimerización de la presente invención consistía en tres reactores que estaban conectados entre sí de forma continua. El primer reactor tenía un volumen interno de 100 ml y estaba conectado de manera continua con el segundo y tercer reactores que tenían volúmenes de 250 ml y 350 ml, respectivamente, a través de conductos. Cada uno de los reactores estaba diseñado de manera que se podía alimentar con un disolvente, un monómero, un comonómero y un catalizador. El catalizador suministrado en el primer reactor era un sistema de catalizadores de sitio único de fórmula 1, que se aplicó habitualmente en el primer y segundo reactores.

45

50

Como cocatalizadores se utilizaron un agente activador iónico que contiene boro y alumoxano. De manera específica, en los ejemplos de la presente invención, se utilizó triisobutil aluminio como alumoxano y se utilizó de manera selectiva tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilinio como activador iónico. El catalizador y el cocatalizador se disolvieron en tolueno antes de suministrarse al primer y segundo reactores.

55

El catalizador aplicado en el tercer reactor fue un catalizador de Ziegler-Natta, en el que están mezclados entre sí el titanio y el vanadio en forma de TiCl<sub>4</sub> y VOCl<sub>3</sub> en una proporción determinada (una proporción en masa de 1:1 en los ejemplos).

60

En la práctica de la presente invención, el principal catalizador de polimerización se trató térmicamente antes de mezclarse con el cocatalizador de polimerización o suministrarse en los reactores de polimerización. Este proceso de tratamiento térmico se realizó mediante la mezcla entre sí de los componentes del catalizador de Ziegler-Natta a una temperatura inferior a 50°C y, a continuación, el calentamiento de los componentes mezclados del catalizador a una temperatura de 25-250°C y, de manera preferente, 80-200°C, durante de 10 segundos a 60 segundos y, de manera preferente, de 30 segundos a 5 minutos. A través de este proceso de tratamiento térmico, se cambiaron de manera adecuada el estado de unión entre los componentes metálicos y la estructura y tamaño de partícula del

catalizador, conduciendo a un incremento en la actividad de polimerización del catalizador.

El proceso de polimerización se llevó a cabo a una presión de 110 kg/cm<sup>2</sup> utilizando ciclohexano como disolvente. Se disolvió etileno en ciclohexano a una presión de 30 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 23°C, antes de suministrarse a los reactores de polimerización. El comonomero también se disolvió en un disolvente, antes de que se suministrara a los reactores de polimerización. A medida que progresaba la reacción de polimerización, se ajustaba la velocidad de conversión de etileno mediante la concentración del catalizador, la temperatura de reacción, la actividad del catalizador y similares.

#### 10 Preparación de catalizadores de sitio único

##### Ejemplo de preparación 1: Síntesis de cloruro de bis(pentametilciclopentadienil)(2-fenil-4-fluorofenoxi)titanio (IV)

15 Se disolvieron 1,90 g (10,09 mmol) de 2-fenil-4-fluorofenol en 80 ml de dietiléter y se añadieron lentamente gota a gota al mismo 4,8 ml de butil litio (solución de hexano 2,5 M) a 0°C. La mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 5 horas y, a continuación, se añadió lentamente gota a gota a la misma una solución de tricloro(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) (1,64 g, 5,5 mmol) en 10 ml de dietil éter a -78°C. El producto de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas y se filtró y, a continuación, se extrajeron del mismo los materiales volátiles. El residuo se recrystalizó a partir de un disolvente mixto de tolueno/hexano a -35°C, obteniendo así 2,54 g de un sólido de color naranja.

Rendimiento: 85%.

RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1,46 (s, 15H), 6,65-7,57 (m, 8H).

##### 25 Ejemplo de preparación 2: Síntesis de cloruro de bis(4-metil-2-(2'-isopropilfenil)fenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

30 Se disolvieron 2 g (8,8 mmol) de 4-metil-2-(2'-isopropilfenil)fenol y 636 mg (26,5 mmol) de hidruro sódico en 20 ml de tolueno y, a continuación, se puso a reflujo durante 4 horas. La solución en reflujo se enfrió hasta temperatura ambiente y, a continuación, se añadió lentamente gota a gota a la misma una solución de 1,15 g (4,0 mmol) de tricloruro de (pentametilciclopentadienil) titanio (IV) en 5 ml de tolueno, y la solución de mezcla se puso a reflujo durante 24 horas. Después de completar la reacción, se extrajeron de la misma los materiales volátiles, y el residuo se lavó con hexano purificado y, a continuación, se recrystalizó a partir de hexano a -35°C. El material resultante se filtró y a continuación se secó al vacío, obteniendo así 1,65 g de un sólido de color naranja.

Rendimiento: 61 %.

35 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,96-1,07 (m, 6H), 1,54 (s, 15H), 1,72 (s, 3H), 2,76 (m, 1H), 6,76-7,27 (m, 7H) ppm

##### Ejemplo de preparación 3: Síntesis de cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV)

40 Se colocaron 1,72 g (10,1 mmol, 99%) de 2-fenilfenol (Aldrich) en un matraz seco y se disolvieron en 40 ml de tolueno y, a continuación, la solución se enfrió hasta 0°C con agitación constante. Se añadieron lentamente gota a gota a la mezcla 4,8 ml de N-butyl litio (solución de hexano 2,5 M, Aldrich). Después de completar la adición gota a gota, la mezcla se dejó reposar durante 1 hora y, a continuación, se añadió lentamente gota a gota a la misma una solución de 1,64 g (5,5 mmol) de tricloruro de pentametilciclopentadienil titanio en 10 ml de tolueno. Después de completar la adición gota a gota, la mezcla se dejó reposar durante 1 hora y, a continuación, se calentó hasta temperatura ambiente y se agitó de nuevo durante 1 hora. Después de incrementar la temperatura del reactor hasta 90°C, la mezcla se dejó reaccionar durante 12 horas. El producto de reacción se filtró y, a continuación, se eliminaron los materiales volátiles del mismo. El residuo se recrystalizó a partir de un disolvente mixto de tolueno/hexano a -35°C, obteniendo así 2,3 g de un sólido de color naranja.

Rendimiento: 75 %.

50 RMN <sup>1</sup>H (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.54 (s, 15H), 6.74-7.16 (m, 9H) ppm

#### Ejemplo de preparación 4

##### Síntesis de 2-isopropil-6-fenilfenol

55 Se colocaron en un matraz 1,98 g (8,64 mmol) de 2-bromo-6-isopropilanol, 2,10 g (17,28 mmol) de ácido fenilborónico, 96 mg (0,43 mmol) de acetato de paladio, 0,225 g (0,86 mmol) de trifenilfosfina y 11 g (51,84 mmol) de fosfato de potasio y se añadió al mismo una solución mezclada de 8 ml de agua y 32 ml de dimetoxietano. La mezcla se puso a reflujo a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar la solución en reflujo hasta temperatura ambiente, se añadieron a la misma 15 ml de una solución acuosa de cloruro de amonio y 30 ml de dietil éter. A continuación, se separó la fase orgánica y el residuo se extrajo con dietil éter. La capa orgánica recogida se secó sobre sulfato de magnesio y se eliminaron los materiales volátiles de la misma, obteniendo así 2 g de 2-isopropil-6-fenilanol como un sólido gris. El anisol obtenido se disolvió en 15 ml de cloruro de metileno sin un

proceso de purificación separado y, a continuación, se añadieron gota a gota al mismo a  $-78^{\circ}\text{C}$  12 ml de tribromuro de boro (cloruro de metileno 1 M), y la mezcla se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y se dejó reaccionar durante 12 horas. Después de completar la reacción, se añadió a la misma una solución mezclada de 15 ml de agua y 30 ml de dietil éter. La capa orgánica se separó y la capa acuosa se extrajo con dietil éter (15 ml x 3).  
 5 La capa orgánica recogida se secó y se eliminaron los componentes volátiles al vacío. El residuo se purificó utilizando una columna de cromatografía de gel de sílice en un disolvente mixto de hexano y cloruro de metileno, obteniendo así 1,72 g de 2-isopropil-6-fenilfenol como un sólido blanco.

Rendimiento: 94%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,307$  (d, 6H), 3,45 (m, 1H), 5,09 (s, 1H), 6,95-7,43 (m, 8H) ppm

#### Síntesis de (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-isopropil-6-fenilfenoxi)titanio (IV)

Se disolvieron 700 mg (3,28 mmol) de 2-isopropil-6-fenilfenol y 236 mg (9,84 mmol) de hidruro sódico en 10 ml de tolueno y, a continuación, se puso a reflujo durante 4 horas. La solución en reflujo se enfrió hasta temperatura ambiente y, a continuación, se añadió lentamente gota a gota a la misma una solución de 930 mg (3,21 mmol) de tricloro(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) y la mezcla se puso a reflujo durante 24 horas. Después de completar la reacción de reflujo, se eliminaron los componentes volátiles de la solución de reacción, y el residuo se lavó con hexano purificado, se recrystalizó a partir de un disolvente mixto de tolueno/hexano a  $-35^{\circ}\text{C}$ , se filtró y, a continuación, se secó al vacío, obteniendo así 1,0 g de un sólido rojo.

Rendimiento: 64%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,324$  (d, 6H), 1,63 (s, 15H), 3,53 (m, 1H), 7,05-7,66 (m, 8H) ppm

#### Ejemplo 1

Como catalizador de metaloceno de sitio único en el primer y segundo reactores, se utilizó cloruro de bis(pentametilciclopentadienil)(2-fenil-4-fluorofenoxi)titanio sintetizado en el ejemplo de preparación 1 y como catalizador en el tercer reactor se utilizó el catalizador de Ziegler-Natta descrito anteriormente. Las cantidades de catalizadores utilizadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en las tablas 1 a 3, en las que Ti indica un catalizador de sitio único, A1 indica triisobutil aluminio como cocatalizador y B indica tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilino. Los catalizadores se disolvieron en tolueno en concentraciones de 0,5 mol/l, 10 mol/ml y 5 mol/ml, respectivamente, antes de suministrarse a los reactores. La proporción de las cantidades de etileno suministradas en el primer, segundo y tercer reactores fue de 1: 3: 6, y se utilizó 1-octeno como comonomero. Sin embargo, la cantidad de etileno suministrada en el segundo reactor se determinó en consideración con el etileno no reaccionado pasado al segundo reactor cuando la conversión de etileno en el primer reactor era baja a efectos de ajustar la densidad y el peso molecular del polímero en el primer reactor. La velocidad de conversión en cada uno de los reactores se podía anticipar a través de las condiciones de reacción y las condiciones del gradiente de temperaturas utilizadas para producir un polímero en cada uno de los reactores. Además, en el caso del catalizador de sitio único, el peso molecular en cada uno de los reactores estaba controlado en función de la temperatura del reactor y el contenido de 1-octeno, y las condiciones de reacción se muestran en las tablas 1 y 2 siguientes. Además, en el caso del catalizador de Ziegler-Natta, el peso molecular del polímero se podía controlar principalmente por el contenido de hidrógeno suministrado en los reactores.

#### Ejemplo 2

Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que, como catalizador de sitio único, se disolvió cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) sintetizado en el ejemplo de preparación 3 en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml y se añadió en las cantidades mostradas en las tablas 1 y 2. Además, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, se cambiaron la cantidad de etileno suministrada en cada reactor, la cantidad del comonomero 1-octeno y las condiciones de temperatura del reactor.

#### Ejemplo 3

Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que, como catalizador de sitio único, se disolvió cloruro de bis(4-metil-2-(2'-isopropilfenil)fenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio sintetizado en el ejemplo de preparación 2 en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml y se añadió en las cantidades mostradas en las tablas 1 y 2. Además, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, se cambiaron la cantidad de etileno suministrada en cada reactor, la cantidad del comonomero 1-octeno y las condiciones de temperatura del reactor.

#### Ejemplo 4

Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que, como catalizador de sitio único, se disolvió cloruro de bis(2-fenilfenoxi)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) sintetizado en el ejemplo de preparación 3 en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml y se suministró en las cantidades mostradas en las

5 tablas 1 y 2. Además, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, se cambiaron la cantidad de etileno suministrada en cada reactor, la cantidad del comonomero 1-octeno y las condiciones de temperatura del reactor. Al mismo tiempo, como cocatalizador en el catalizador de Ziegler-Natta suministrado en el tercer reactor, se disolvió el compuesto de butiletil magnesio mencionado anteriormente dado a conocer en el registro de patente coreana No. 0328682 en ciclohexano a una concentración y se suministró en el tercer reactor, y las condiciones detalladas de la misma se muestran en las tablas 1 y 2.

#### Ejemplo 5

10 Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 4, a excepción de que se cambiaron, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, las cantidades del catalizador de sitio único en el primer y segundo reactores y de que, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, se cambiaron la cantidad de etileno suministrada en cada reactor, la cantidad del comonomero 1-octeno y las condiciones de temperatura del reactor. Al mismo tiempo, como cocatalizador en el catalizador de Ziegler-Natta suministrado en el tercer reactor, se disolvió el compuesto de butiletil magnesio mencionado anteriormente dado a conocer en el registro de patente coreana No. 0328682 en ciclohexano a una concentración y se suministró en el tercer reactor, y las condiciones detalladas de la misma se muestran en las tablas 1 y 2.

#### Ejemplo 6

20 Se preparó un polímero de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que, como catalizador de sitio único, se disolvió (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2-isopropil-6-fenilfenoxi)titanio (IV) en tolueno a una concentración de 0.5 mol/ml y se suministró en el primer y segundo reactores en las cantidades mostradas en las tablas 1 y 2. Además, tal como se muestra en las tablas 1 y 2, se cambiaron la cantidad de etileno suministrada en cada reactor, la cantidad del comonomero 1-octeno y las condiciones de temperatura del reactor.

#### Ejemplos comparativos

##### Ejemplo comparativo 1

30 Como reactores, sólo se utilizaron el segundo y tercer reactores. En el segundo reactor, se utilizó el mismo catalizador de sitio único que en el ejemplo 1, y en el tercer reactor, se utilizó el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en el ejemplo 1. Las cantidades de etileno y 1-octeno suministradas en cada uno de los reactores se muestran en la tabla 3 siguiente y las condiciones en cada reactor se muestran también en la tabla 3.

##### Ejemplo comparativo 2

40 Como reactores, sólo se utilizaron el segundo y tercer reactores. En el segundo reactor, se utilizó el mismo catalizador de sitio único que en el ejemplo 2, y en el tercer reactor, se utilizó el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en el ejemplo 2. Las cantidades de etileno y 1-octeno suministradas en cada uno de los reactores se muestran en la tabla 3 siguiente y las condiciones en cada reactor se muestran también en la tabla 3.

##### Ejemplo comparativo 3

45 Como reactores, sólo se utilizaron el segundo y tercer reactores. En el segundo reactor, se utilizó el mismo catalizador de sitio único que en el ejemplo 5, y en el tercer reactor, se utilizó el mismo catalizador de Ziegler-Natta que en el ejemplo 5. Las cantidades de etileno y 1-octeno suministradas en cada uno de los reactores se muestran en la tabla 3 siguiente y las condiciones en cada reactor se muestran también en la tabla 3.

##### Ejemplo comparativo 4

50 Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que el catalizador de sitio único utilizado en el primer y segundo reactores era (trifenil)(pentametilciclopentadienil)titanio (IV) y se disolvió en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml y se suministró en las cantidades mostradas en la tabla 3. Además, tal como se muestra en la tabla 3, se cambiaron las cantidades de etileno y de comonomero de 1-octeno suministrados en cada uno de los reactores y las condiciones de temperatura del reactor.

##### Ejemplo comparativo 5

60 Se produjo un polímero de la misma manera que en el ejemplo 3, a excepción de que el catalizador de sitio único utilizado en el primer y segundo reactores era (dicloro)(pentametilciclopentadienil)(2,6-di-terc-butilfenoxi)titanio (IV), y se disolvió en tolueno a una concentración de 0,5 mol/ml y se suministró en los reactores en las cantidades mostradas en la tabla 3. Además, tal como se muestra en la tabla 3, se cambiaron las cantidades de etileno y de

## ES 2 411 063 T3

comonomero de 1-octeno suministrados en cada uno de los reactores y las condiciones de temperatura del reactor.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Velocidad de flujo total de la solución (kg/h)		6,5	6,5	6,5
Proporción de la alimentación de etileno		1: 3: 6	1,5: 3: 5,5	1: 4: 5
Proporción de alimentación entre 1-octeno y etileno	Reactor 1	0,85	1,15	0,47
	Reactor 2	0,30	0,25	0,28
	Reactor 3	0,12	0,1	0,12
Alimentación de Ti ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Reactor 1	5,0	3,1	2,9
	Reactor 2	8,5	7,9	8,0
Proporción Al/Ti	Reactores 1 y 2	80	80	80
Proporción B/Ti	Reactores 1 y 2	3	3	3
Alimentación de Ti + V (ppm)	Reactor 3	28	25	24
Proporción Al/(Ti + V)	Reactor 3	4,6	4,6	4,6
Proporción Mg/(Ti + V)	Reactor 3	-	-	-
Temperatura de reacción	Reactor 1	128	105	105
	Reactor 2	153	144	139
	Reactor 3	237	235	230
Muestra después del reactor 1	MI	0,1	0,10	0,08
	Densidad	0,875	0,868	0,889
Muestra después del reactor 2	MI	0,56	0,46	0,35
	Densidad	0,894	0,893	0,899
GPC de la muestra después del reactor 2	Peso molecular promedio en número	42500	45600	47800
	Peso molecular promedio en peso	132500	138100	145700
	Índice de distribución de pesos moleculares	3,12	3,03	3,05
Muestra de resina final	MI	2,49	2,37	1,06
	Densidad	0,919	0,919	0,916
GPC de la muestra de resina final	Peso molecular promedio en número	24060	24200	26790
	Peso molecular promedio en peso	91670	94700	108500
	Índice de distribución de pesos moleculares	3,80	3,92	4,05

[Tabla 2]

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Velocidad de flujo total de la solución (kg/h)		6,5	6,5	6,5
Proporción de la alimentación de etileno		1,2: 4: 4,8	1,6: 5,2: 3,2	1: 3,5: 5,5
Proporción de alimentación entre 1-octeno y etileno	Reactor 1	0,40	0,44	0,20
	Reactor 2	0,28	0,22	0,09
	Reactor 3	0,11	0,03	0,03
Alimentación de Ti ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Reactor 1	1,7	2,6	2,5
	Reactor 2	8,0	8,0	6,7
Proporción Al/Ti	Reactores 1 y 2	80	80	80
Proporción B/Ti	Reactores 1 y 2	3	3	3
Alimentación de Ti + V (ppm)	Reactor 3	14	16	25
Proporción Al/(Ti + V)	Reactor 3	-	-	-
Proporción Mg/(Ti + V)	Reactor 3	4,52	4,52	-
Temperatura de reacción	Reactor 1	98	106	107
	Reactor 2	148	151	142
	Reactor 3	232	235	231
Muestra después del reactor 1	MI	0,01	0,05	0,01
	Densidad	0,885	0,891	0,910
Muestra después del reactor 2	MI	0,22	0,38	0,21
	Densidad	0,900	0,904	0,926
GPC de la muestra después del reactor 2	Peso molecular promedio en número	38000	42800	39200
	Peso molecular promedio en peso	152900	141600	153700
	Índice de distribución de pesos moleculares	4,02	3,31	3,92
Muestra de resina final	MI	0,99	0,98	0,70
	Densidad	0,916	0,916	0,939
GPC de la muestra de resina final	Peso molecular promedio en número	26610	27900	39900
	Peso molecular promedio en peso	114690	116060	158000
	Índice de distribución de pesos moleculares	4,31	4,16	3,96
Comentarios Proporción de la alimentación de etileno: la proporción del reactor 1: reactor 2: reactor 3; Ti: significa Ti en el catalizador de sitio único; Al: indica un cocatalizador de triisobutil aluminio B: indica un cocatalizador de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilmetilo; Ti + V: significa un catalizador mixto (proporción en masa 1:1) de tetracloruro de titanio y tricloroóxido de vanadio; y Mg: significa Mg en butiletil magnesio				

5 En los ejemplos, se utilizó el catalizador de sitio único en los reactores 1 y 2, y se utilizó el catalizador de Ziegler-Natta en el reactor 3 y en los ejemplos comparativos 1 a 3, se utilizó el catalizador de sitio único en el reactor 2 y se utilizó el catalizador de Ziegler-Natta en el reactor 3. En los ejemplos comparativos 4 y 5, se utilizó el catalizador de sitio único en los reactores 1 y 2 y se utilizó el catalizador de Ziegler-Natta en el reactor 3.

ES 2 411 063 T3

[Tabla 3]

Condiciones de polimerización en los ejemplos comparativos 1 a 5 y propiedades físicas de los polímeros según las condiciones						
		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Velocidad de flujo total de la solución (kg/h)		6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Proporción de la alimentación de etileno		0: 4: 6	0: 4: 6	0: 4: 6	1: 3: 6	1: 4: 5
Proporción de alimentación entre 1-octeno y etileno	Reactor 1	-	-	-	1,15	0,47
	Reactor 2	0,22	0,28	0,13	0,3	0,28
	Reactor 3	0,04	0,43	0,03	0,32	0,72
Alimentación de Ti ( $\mu\text{mol/kg}$ )	Reactor 1	-	-	-	5	4,5
	Reactor 2	6,5	5,0	5,8	9	9
Proporción Al/Ti	Reactor 2	80	80	80	80	80
Proporción B/Ti	Reactor 2	3	3	3	3	3
Alimentación de Ti + V (ppm)	Reactor 3	27	22	24	28	28
Proporción Al/(Ti + V)	Reactor 3	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
Temperatura de reacción	Reactor 1	-	-	-	121	103
	Reactor 2	142	128	134	145	134
	Reactor 3	240	233	232	229	225
Muestra después del reactor 1	MI	-	-	-	0,92	0,88
	Densidad	-	-	-	0,872	0,905
Muestra después del reactor 2	MI	0,50	0,22	0,31	2,12	1,78
	Densidad	0,902	0,901	0,923	0,903	0,907
Muestra de resina final	MI	2,54	1,02	0,72	3,37	2,09
	Densidad	0,918	0,916	0,938	0,917	0,916
GPC de la muestra de resina final	Peso molecular promedio en número	30650	25900	35470	24000	25300
	Peso molecular promedio en peso	90420	101530	137620	84500	92300
	Índice de distribución de pesos moleculares	2,95	3,92	3,88	3,52	3,65

[Tabla 4]

Propiedades físicas de películas procesadas a partir de polímeros de los ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1, 2, 4 y 5					
	Resistencia a la tracción (kg/cm <sup>2</sup> )	Resistencia al impacto (g)	Opacidad (%)	Temperatura mínima del sellado térmico (°C)	Carga de procesado (Amperio)
Ejemplo 1	532	980	1,2	104	10,1
Ejemplo 2	541	1050	1,4	103	9,9
Ejemplo 3	548	1100	17	104	10,5
Ejemplo 4	572	1170	17,3	102	10,3
Ejemplo 5	545	1230	18	100	11,1
Ejemplo comparativo 1	501	930	0,7	106	11,6
Ejemplo comparativo 2	525	1050	17	108	11,6
Ejemplo comparativo 4	336	254	1,4	103	9,5
Ejemplo comparativo 5	483	359	16,4	106	10,2

[Tabla 5]

5

Resultados de las pruebas comparativas del ejemplo 6 y el ejemplo comparativo 3			
	Tensión circunferencial		Comentarios
	5,0 MPa	5,2 MPa	
Ejemplo 6	1755 horas	778 horas	Estirado y roto, 80°C
Ejemplo comparativo 3	837 horas	132 horas	Estirado y roto, 80°C

En los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 1, se sintetizaron las resinas poliméricas correspondientes al MI y densidad habituales de películas fundidas, según el método de la presente invención, y el proceso anterior, respectivamente, y se compararon entre sí las propiedades físicas de los polímeros y las películas procesadas a partir de los polímeros. Tal como se puede observar en las tablas 1 a 3, los polímeros de los ejemplos 1 y 2 mostraron una distribución más amplia de pesos moleculares debido a que los polímeros se produjeron a través de tres reactores. Además, tal como se muestra en la tabla 4, se mejoraron todas las propiedades físicas de las películas procesadas a partir de los polímeros, a excepción de que se redujo ligeramente la opacidad de las películas. Sin embargo, la diferencia en la opacidad no era significativa. De manera particular, se puede observar que la carga de procesado del extrusor se redujo significativamente debido a la distribución más amplia de pesos moleculares, de manera que se podía conseguir una reducción en el consumo de energía en un proceso de producción y un incremento en la velocidad de producción. En los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 4, las resinas poliméricas se sintetizaron a través del mismo proceso utilizando catalizadores de metaloceno diferentes, los polímeros se analizaron y se compararon entre sí las propiedades físicas de las películas procesadas a partir de los polímeros. El catalizador de metaloceno utilizado en el ejemplo comparativo 4 era un catalizador que no pertenecía a la gama de catalizadores de metaloceno dados a conocer en la presente invención, y el copolímero producido a través del primer y segundo reactores utilizando este catalizador no produjo una resina de peso molecular elevado a la correspondiente temperatura de reacción. Por esta razón, las propiedades físicas de la resina producida se ajustaron con el catalizador de Ziegler-Natta en el tercer reactor a efectos de ajustar las propiedades físicas de la resina completa. Como resultado, la película fabricada de este modo mostró una gran diferencia con la resina del ejemplo 1 con respecto a las propiedades físicas. La comparación entre los ejemplos 3 a 5 y el ejemplo comparativo 2, realizada para la confirmación de la mejora en el rendimiento de películas sopladas, demostró el efecto de la presente invención. Se puede observar que los ejemplos 1 a 5 mostraban una mejora significativa en las propiedades físicas con respecto a la resistencia al impacto y la resistencia al sellado térmico, cuando cambiaron el peso molecular del polímero producido en el reactor 1 y la proporción de fracciones de baja densidad en el polímero. En el ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 5, las resinas poliméricas se sintetizaron utilizando catalizadores de metaloceno diferentes a través del mismo proceso, los polímeros se analizaron y se compararon entre sí las propiedades físicas de las películas procesadas sopladas a partir de los polímeros. El catalizador de metaloceno utilizado en el ejemplo comparativo 5 era un catalizador que no pertenecía a la gama de catalizadores de metaloceno dados a conocer en la presente invención, y el copolímero de etileno producido utilizando este catalizador a través del primer y segundo reactores no produjo una resina de baja densidad de peso molecular elevado a la correspondiente temperatura de reacción. Por esta razón, las propiedades físicas de la resina producida se ajustaron con el catalizador de Ziegler-Natta en el tercer reactor a efectos de ajustar las propiedades físicas de la

35

resina completa. Como resultado, la película fabricada de este modo mostró una gran diferencia con la resina del ejemplo 3 con respecto a las propiedades físicas.

5 El ejemplo 6 es un ejemplo que se refiere a la utilización de resina para aplicaciones en conductos. A efectos de examinar si se mejoran las propiedades físicas de la resina producida cuando la resina se utiliza para aplicaciones en conductos, se midió la velocidad de crecimiento subcrítico de grietas de un conducto procesado a partir de la resina según la norma ISO 13479 a una temperatura elevada de 80°C. El polímero del ejemplo 6 y el polímero del ejemplo comparativo 3 se procesaron en conductos, teniendo cada uno un diámetro externo de 16 mm y un grosor de 1,45 mm y se aplicaron con tensiones circunferenciales de 5,5 MPa y 5,65 MPa a 80°C, y se registró el tiempo hasta que tuvo lugar la rotura de los conductos. Tal como se puede observar en la tabla 5, el conducto fabricado a partir del polímero del ejemplo 6, al que se había añadido una fracción de baja densidad y peso molecular elevado en el reactor 1, mostró una durabilidad mejorada.

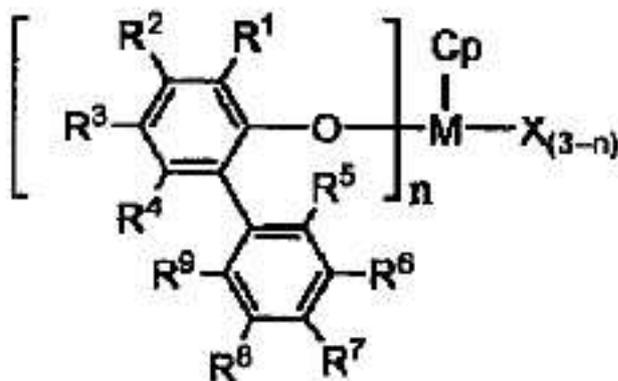
10

## REIVINDICACIONES

1. Método para producir un copolímero de etileno que tiene una distribución multimodal de pesos moleculares, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 (a) polimerizar etileno, como mínimo, con una  $\alpha$ -olefina C4-C10 en un primer reactor utilizando un catalizador de metalloceno representado por la siguiente fórmula 1, que comprende ligandos de arilóxido sustituidos con un derivado de ciclopentadieno alrededor de un metal de transición y derivados de arilo en las posiciones orto, sin estar los ligandos en forma de puente, produciendo así una primera solución de copolímero:
- 10 (b) pasar la primera solución de copolímero a través de un segundo reactor, el cual contiene el mismo catalizador de metalloceno que el utilizado en la etapa (a), etileno y, como mínimo, una  $\alpha$ -olefina C4-C10, a una temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa (a), produciendo así una segunda solución de copolímero; y
- 15 (c) pasar la segunda solución de copolímero a través de un tercer reactor, el cual contiene un catalizador de Ziegler-Natta diferente del catalizador utilizado en la etapa (b), etileno y, como mínimo, una  $\alpha$ -olefina C4-C10, a una temperatura superior a la temperatura de reacción de la etapa (b), produciendo así una tercera solución de copolímero:

[Fórmula 1]



- 20 en la que M es un metal de transición del grupo IV en la tabla periódica; Cp es ciclopentadienilo o un derivado del mismo, que puede formar un enlace  $\eta^5$  con el metal central; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup> en los ligandos de arilóxido son cada uno, de manera independiente, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo sililo que contiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilo C6-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo arilalquilo C1-C30 opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20 lineal o no lineal opcionalmente sustituido, como mínimo, con un átomo de halógeno, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 o arilo C6-C20, un grupo amido o fosfido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20, o un grupo mercapto o nitro sustituido con alquilo C1-20, en los que estos sustituyentes se pueden unir también opcionalmente entre sí para formar un anillo; y X se selecciona del grupo que comprende un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C20 diferente de un derivado de Cp, un grupo arilalquilo C7-C30, un grupo alcoxi que tiene un grupo alquilo C1-C20, un grupo siloxi sustituido con alquilo C3-C20 y un grupo amido que tiene un grupo hidrocarburo C1-C20; y n es un número entero entre 1 y 3.

2. Método, según la reivindicación 1, en el que la primera solución de copolímero tiene una densidad de 0,860-0,920 g/cm<sup>3</sup> medida según la norma ASTM D 1505.

3. Método, según la reivindicación 1, en el que el copolímero de etileno en la primera solución de copolímero tiene un índice de fluidez (MI) de 0,001-1,0 g/10 min medido según la norma ASTM D 2839.

4. Método, según la reivindicación 1, en el que las fracciones de copolímero de etileno obtenidas a partir de la primera solución de copolímero, la segunda solución de copolímero y la tercera solución de copolímero son del 2-20% en peso, 5-78% en peso y 20-75% en peso, respectivamente, en base al peso del polímero obtenido a través de las etapas (a)-(c).

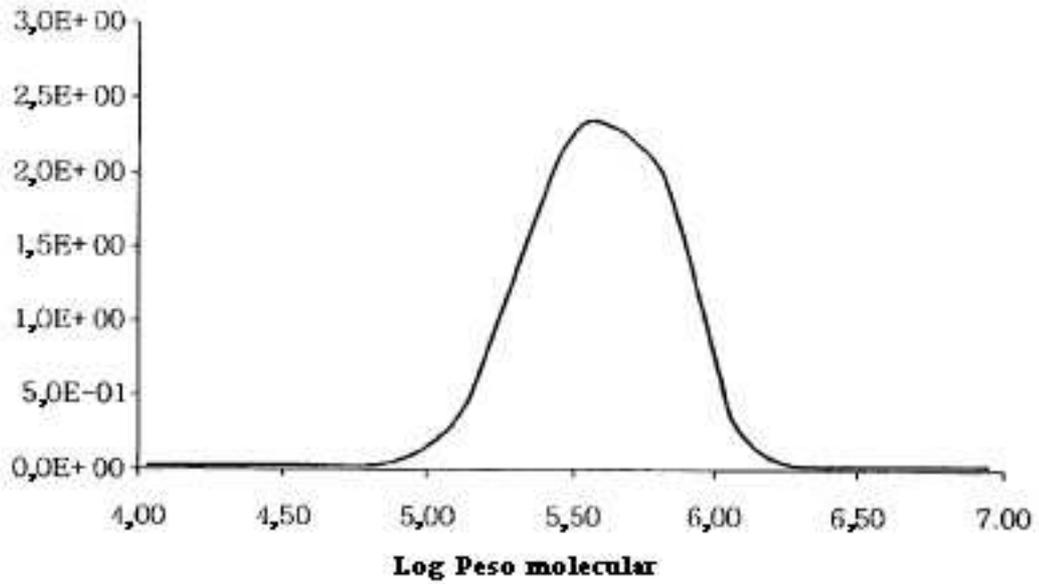
5. Método, según la reivindicación 1, en el que el primer reactor opera a una temperatura de 70-190°C.

## ES 2 411 063 T3

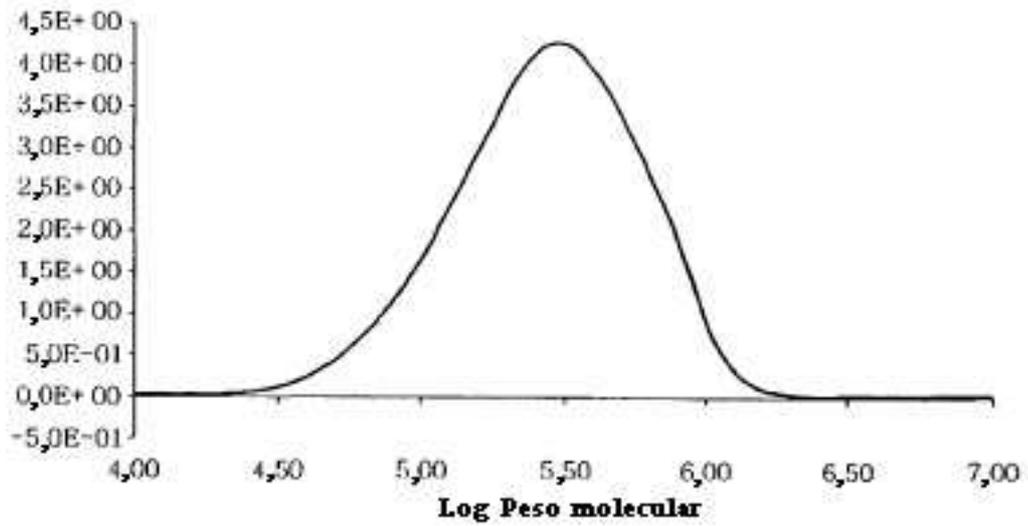
6. Método, según la reivindicación 1, en el que la segunda solución de copolímero tiene una densidad de 0,900-0,940 g/cm<sup>3</sup> medida según la norma ASTM D 1505.
- 5 7. Método, según la reivindicación 1, en el que la segunda solución de copolímero tiene un índice de fluidez (MI) de 0,1-10,0 g/10 min medido según la norma ASTM D 2839.
8. Método, según la reivindicación 1, en el que el segundo reactor opera a una temperatura de 110-200°C.
- 10 9. Método, según la reivindicación 1, en el que el tercer reactor opera a una temperatura de 170-300°C.
10. Método, según la reivindicación 1, en el que el copolímero de etileno pasado a través del primer y segundo reactores tiene un índice de distribución de pesos moleculares de más de 3.
- 15 11. Método, según la reivindicación 1, en el que la alfa-olefina que es un comonomero para etileno en cada una de las etapas es 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno o 1-deceno.
- 20 12. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el copolímero de etileno, que tiene una distribución multimodal de pesos moleculares, tiene un contenido de etileno de más del 60% en peso y una densidad de 0,900-0,950 g/cm<sup>3</sup> medida según la norma ASTM D 1505.

# FIGURA

**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**  
**intensidad**

