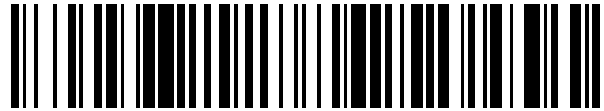


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 354**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2005 E 05797791 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 1802670**

54 Título: **Polietileno de baja densidad lineal, procedimiento para la preparación del mismo y películas fabricadas a partir del mismo**

30 Prioridad:

**19.10.2004 GB 0423212**

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

**04.02.2014**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)  
P.O. BOX 330  
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**SKAR, MERETE;  
MYHRE, OLE JAN;  
HELLAND, IRENE;  
LEHTINEN, ARJA y  
TVERMYR, HÅKON**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 441 354 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

Polietileno de baja densidad lineal, procedimiento para la preparación del mismo y películas fabricadas a partir del mismo

5 Esta invención se refiere a un polietileno lineal de baja densidad unimodal (LLDPE, por sus siglas en inglés) con un equilibrio ideal de propiedades de sellado, propiedades de impacto, ópticas y procesabilidad sin ninguna ramificación de cadena larga.

10 Las resinas de LLDPE unimodales se usan extensamente en aplicaciones de embalaje. Las resinas de LLDPE fabricadas usando catálisis de un solo sitio (las mLLDPE), por ej., catálisis de metaloceno, tienen particular interés en el embalaje de productos alimenticios y médicos en vista de sus propiedades de migración bajas. Los LLDPE producidos por Ziegler-Natta convencionales tienden a presentar amplias distribuciones de peso molecular y experimentan migración de polímero al producto que se envasa. Así, mientras se puede usar LLDPE de Ziegler-Natta en el embalaje de alimentos está menos favorecido en vista de los potenciales problemas de migración.

15 Se ha encontrado que las resinas de LLDPE fabricadas usando catálisis de un solo sitio (denominadas mLLDPE en la presente memoria) no experimentan este problema y son adecuadas, por lo tanto, para uso en el embalaje de alimentos. Por otra parte, se sabe que dichas mLLDPE poseen excelentes propiedades ópticas, es decir, presentan niveles bajos de turbidez y poseen buenas propiedades de impacto, por ej., altos valores de caída del dardo, debido a su estrecha distribución de peso molecular. Sin embargo, estas propiedades se consiguen sólo a costa de la procesabilidad. En particular, las mLLDPE presentan alta acumulación de presión en el procedimiento de soplado de películas.

20 Una propiedad importante del polímero es, por lo tanto, su reología. La reología es una medida del flujo de sólido no Newtoniano y es crucial en cualquier operación de moldeado o soplado que la masa fundida polimérica tenga un flujo dentro de ciertos límites para asegurar que sean deseables las propiedades del producto final. Por ejemplo, el flujo de la masa fundida polimérica debe ser suficientemente alto para permitir que fluya a todas las áreas de un molde y formar así un artículo de la forma deseada. También, cuanto mayor el flujo de la masa polimérica mayor la velocidad a que se puede inyectar en el molde y más corto el tiempo de fabricación. En soplado de película, mayor viscosidad a baja velocidad de cizallamiento junto con una menor viscosidad a mayor velocidad de cizallamiento es indicativo de estabilidad de burbuja mejorada y puede permitir aumento de la presión en la línea de soplado y por lo tanto velocidades de la línea de película más rápidas.

25 Una solución al problema de acumulación de presión alta durante el soplado de película es introducir ramificación de cadena larga en las mLLDPE unimodales y esto tiene el beneficio añadido de mejorar las propiedades ópticas aún más. Sin embargo, la introducción de ramificación de cadena larga conduce a propiedades mecánicas más deficientes, por ej., propiedades de impacto y rigidez inferiores.

30 El químico experto en polímeros aún está buscando, por lo tanto, una mLLDPE unimodal que presente un equilibrio ideal de propiedades de sellado, propiedades de impacto, ópticas y procesabilidad pero no requiera la presencia de ramificación de cadena larga.

Los presentes autores han encontrado sorprendentemente que se puede producir una mLLDPE unimodal en un reactor en bucle para suspensiones que presente un equilibrio ideal de propiedades de sellado, propiedades de impacto, ópticas y procesabilidad sin ninguna ramificación de cadena larga.

35 Así, visto desde un aspecto la invención proporciona un LLDPE unimodal formado de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub> por catálisis de metaloceno de hafnio con las propiedades siguientes:

una densidad de 915-950 kg/m<sup>3</sup>;

CMF<sub>2</sub> en el intervalo 0,5 a 6;

Mp/Mn en el intervalo 2,5 a 4;

un SHI de comportamiento pseudo-plástico (1/100) de al menos 1,7;

40 un contenido en comonomero de 2 a 10% en peso;

una temperatura de fusión (Tf) de 115 a 128°C;

y sin ramificación de cadena larga.

45 Por sin ramificación de cadena larga se quiere decir que no se puede detectar ninguna ramificación de cadena larga usando RMN de C<sup>13</sup>. Así, la mLLDPE unimodal de esta invención está completamente exenta de ramificación de cadena larga.

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para la preparación de un LLDPE como se describió anteriormente que comprende polimerizar etileno y al menos un comonómero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub> en presencia de catálisis de metaloceno de hafnio.

5 La mLLDPE de la invención es unimodal. Por unimodal se quiere decir que su perfil de peso molecular (medido por GPC) comprende un solo pico. La mLLDPE se forma, por lo tanto, a partir de un componente. Se fabrica un solo componente mediante un solo catalizador en una sola fase de reacción de polimerización.

La mLLDPE se fabrica usando un metaloceno de hafnio tal como un dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)hafnio o un bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo. Otros potenciales catalizadores se describen en las patentes internacionales WO 97/28170 y WO 00/40620.

10 La mLLDPE puede tener una densidad de 915 a 950 kg/m<sup>3</sup>, por ej., 920 a 950 kg/m<sup>3</sup>, tal como 920-945 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente en el intervalo de desde 920 a 930 kg/m<sup>3</sup>, por ej., 922 a 927 kg/m<sup>3</sup> (ISO 1183).

15 La mLLDPE se forma de etileno junto con al menos un comonómero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub>, por ej., buteno, hexeno u octeno. Preferiblemente, la mLLDPE es un copolímero de etileno y hexeno o copolímero de etileno y buteno. La cantidad de comonómero incorporada es preferiblemente 2 a 10% en peso relativo a etileno, especialmente 3 a 6% en peso.

El CMF<sub>2</sub> (caudal de masa fundida ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) de la mLLDPE debería estar preferiblemente en el intervalo 0,5 a 4, preferiblemente 1,0 a 2,0, por ej., 1,3 a 1,5 g/10 min.

La mLLDPE debería tener preferiblemente un peso molecular promedio ponderal (Mp) de 100.000-250.000, por ej., 110.000-160.000 (GPC). El valor Mp/Mn debería ser preferiblemente 2,5 a 4, por ej., 3,0 a 3,5 (GPC).

20 Más propiedades importantes de las mLLDPE de la invención es su índice de comportamiento pseudo-plástico. El índice de comportamiento pseudo-plástico (SHI, por sus siglas en inglés), que se correlaciona con la distribución de peso molecular pero es independiente de Mp, se calcula según Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E. L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11<sup>o</sup> (1.992), 1, 360-362 y "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E. L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1.995.)

El valor de SHI se obtiene calculando las viscosidades  $\eta$  (1) y  $\eta$  (100) del complejo a una tensión de cizallamiento constante de 1 kPa y 100 kPa, respectivamente. El índice de comportamiento pseudo-plástico SHI (1/100) se define como la proporción de las dos viscosidades  $\eta$  (1) y  $\eta$  (100).

30 La relación de SHI es así:

$$\eta^* (G^* = 1\text{kPa}) / \eta^* (G^* = 100\text{kPa})$$

35 en la que  $\eta^*$  es viscosidad del complejo y se proporciona por la relación  $G^*/w$  donde  $w$  es frecuencia y  $G^*$  es el valor absoluto del módulo del complejo y se proporciona por la relación  $(G'^2 + G''^2)^{1/2}$  en la que  $G'$  es el módulo de almacenamiento y  $G''$  es el módulo de pérdida.  $G'$  y  $G''$  se miden según ISO 6721-1 a 190°C bajo 1 (G') o 100 kPa (G'') y bajo una atmósfera de nitrógeno (por ej., usando un Reómetro Dinámico RDA II). El experto en la materia sabe cómo medir esta propiedad.

La mLLDPE debería tener un SHI de comportamiento pseudo-plástico (1/100) de al menos 1,7, por ej., 1,7 a 2,5, especialmente, 1,7 a 2,0.

40 La temperatura de fusión del polímero debería estar en el intervalo 115 a 128°C, por ej., 115 a 125°C, preferiblemente 116 a 124°C, por ej., 117 a 123°C.

45 Los polímeros de la invención se pueden fabricar en un reactor en bucle para suspensiones usando un catalizador de un solo sitio, por ej., catalizador de metaloceno, como se describió anteriormente. Para reactores en suspensión, la temperatura de la reacción estará en general en el intervalo 60 a 110°C (por ej., 85-110°C), la presión del reactor estará en general en el intervalo 0,5 a 8 MPa (5 a 80 bar) (por ej., 5,0-6,5 MPa (50-65 bar)) y el tiempo de contacto estará en general en el intervalo 0,3 a 5 horas (por ej., 0,5 a 2 horas). El diluyente usado será en general un hidrocarburo alifático con un punto de ebullición en el intervalo -70 a +100°C. En dichos reactores, se puede realizar polimerización si se desea en condiciones supercríticas.

50 Preferiblemente, el polímero es producido en un reactor en bucle que opera de manera continua donde se polimeriza etileno en presencia de un catalizador de polimerización como se indicó anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

El polímero puede contener diversos aditivos poliméricos clásicos tales como antioxidantes, estabilizantes UV y agentes de elaboración de polímeros tales como fluoroelastómeros.

5 El polímero de la invención puede ser moldeado por inyección o moldeado por soplado como se conoce en la técnica. Sin embargo, el polímero se usa ventajosamente en la fabricación de película. Así, el polímero puede ser soplado en películas usando técnicas de soplado de películas convencionales. El polímero de la invención se puede usar por sí mismo aunque preferiblemente las películas fabricadas usando el polímero de la invención también comprenderán un componente de polietileno de baja densidad (LDPE). El LDPE es un polímero de etileno producido en un procedimiento radicalico a alta presión conocido en la técnica y es diferente de un LLDPE. La inclusión de un componente de LDPE mejora la turbidez de la película. La cantidad de LDPE presente (relativa a la mLLDPE unimodal) puede oscilar de 3 a 20% en peso, por ej., 5 a 15% en peso especialmente aproximadamente 10% en peso. Convenientemente, por lo tanto, la proporción mLLDPE a LDPE en la capa externa es aproximadamente 9:1.

10 El LDPE puede tener una densidad de 915-935 kg/m<sup>3</sup>, especialmente 922-930 kg/m<sup>3</sup>. El CMF<sub>2</sub> del LDPE puede oscilar de 0,3 a 2,5 g/10 min, por ej., 0,5 a 2,0 g/10 min. Los LDPE adecuados están comercialmente disponibles de Borealis como los Grados FT o FA. Es de particular utilidad FT5270, FA5240 y FA5223.

15 Para formación de película usando una mezcla de polímeros es importante que cualquier componente polimérico diferente se mezcle de manera íntima previamente a extrusión y soplado de la película ya que de otro modo hay riesgo de faltas de homogeneidad, por ej., geles, que aparecen en la película. Así, se prefiere especialmente mezclar cuidadosamente los componentes, por ejemplo usando un extrusor de doble husillo, preferiblemente un extrusor de contrarrotación previamente a extrusión y soplado de película.

20 La película de la invención se producirá típicamente por extrusión a través de una boquilla anular, por soplado en una película tubular por formación de una burbuja que desaparece entre los rodillos prensadores después de solidificación. Esta película se puede rajar, cortar o convertir después (por ej., reforzar) como se desee. Se pueden usar técnicas de producción de películas convencionales con respecto a esto. Típicamente las mezclas de capas externa y de núcleo se coextrusionarán a una temperatura en el intervalo 160°C a 240°C y se enfriarán por soplado de gas (en general aire) a una temperatura de 10 a 50°C para proporcionar una altura de la línea de congelación de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de soplado debería estar en general en el intervalo 2 a 4, preferiblemente 2,5 a 3.

25 El polímero de la invención, junto con cualquier LDPE puede formar una película completa o una capa (o capas) de una película multicapa. Puede ser conveniente por ejemplo combinar una capa de película que comprende el polímero de la invención con una capa de barrera, por ej., una capa que comprende poliamida. Dicha capa de barrera haría la película impermeable a, por ejemplo, agua y oxígeno mientras la capa de película que comprende el polímero de la invención proporciona una capa externa ideal con buenas propiedades de sellado, ópticas y mecánicas. Dicha película es ideal para embalaje de alimentos donde son deseables propiedades de barrera.

30 Las películas fabricadas usando el polímero de la invención presentan altas resistencias al impacto de un dardo y resistencias al desgarro, especialmente en la dirección transversal. Así, para una película de 40 micrómetros que comprende 100% de polímero de la invención, la caída del Dardo F50 (ISO 7765/1) puede ser al menos 180 g, por ej., al menos 300 g. Las resistencias al Desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina para dicha película puede ser al menos 2,0 N (ISO 6383/2). En la dirección transversal puede ser al menos 4 N.

35 El polímero también presenta rigidez ideal medida como módulo secante en la dirección transversal (DT) o de la máquina (DM). El módulo secante (DT) puede ser mayor que 150 MPa, por ej., en el intervalo 200 a 300 MPa, especialmente 220 a 280 MPa. En la dirección de la máquina el módulo secante puede ser mayor que 150 MPa, por ej., en el intervalo 250 a 300 MPa.

40 Sólo se puede conseguir de manera convencional alta rigidez a costa de las propiedades de sellado, es decir, el intervalo de sellado de los polímeros rígidos tiende a ser estrecho. Sorprendentemente, sin embargo, los polímeros de la presente invención aún presentan un amplio intervalo de sellado. Como se muestra en la Figura 1, las propiedades de pegajosidad en caliente de los polímeros de la invención son excelentes.

45 Las propiedades de deformación por tracción en la rotura de las películas de la invención también son buenas, por ej., mayores que 600%. Los valores de resistencia a la tracción en la dirección de la máquina o transversal pueden ser mayores que 40 MPa.

50 Las películas presentan excelentes propiedades de turbidez, por ej., menor que 40%, preferiblemente menor que 35%, especialmente menor que 30% (ASTM D1003) para una película de 40 micrómetros a pesar de tener amplia distribución de la composición. La Figura 2 muestra la distribución de la composición de polímeros de la invención. Las películas fabricadas del polímero de la invención presentan amplia distribución de la composición y por lo tanto se esperaría que presentaran deficientes valores de turbidez asociados a dicha composición. Sorprendentemente, las películas fabricadas de los polímeros reivindicados presentan valores bajos de turbidez.

55 Así visto desde un aspecto más la invención proporciona una película fabricada de la mLLDPE como se definió anteriormente con:

- una caída del Dardo F50 (ISO 7765/1) de al menos 180 g;
- una resistencia al Desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina de al menos 2,0 N;
- un módulo secante (DT) mayor que 150 MPa, por ej., en el intervalo 200 a 300 MPa;
- un módulo secante (DM) mayor que 150 MPa, por ej., en el intervalo 250 a 300 MPa;

5 una turbidez menor que 40%.

Las películas de la invención presentan una amplia variedad de aplicaciones pero son de particular utilidad en embalaje de alimentos, dispositivos médicos y en embalaje de servicios pesados. Las películas pueden actuar como películas retráctiles y son así adecuadas para aplicaciones retráctiles, por ej., para envasar artículos para transporte.

10 La invención se describirá ahora además con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y las Figuras. La Figura 1 muestra las propiedades de pegajosidad en caliente de los polímeros de los Ejemplos 1 y 2.

La Figura 2 muestra la distribución de la composición mostrada por TREF de dos polímeros de la invención.

Ensayos analíticos

La densidad se mide según ISO 1183.

El CMF2/21 se mide según ISO 1133 a 190°C en cargas de 2,16 y 21,6 kg, respectivamente.

15 Mp, Mn y Mp/Mn se miden por GPC.

La turbidez se mide según ASTM D 1003.

El brillo se mide según ASTM D 2457.

La deformación por Tracción en la rotura y la resistencia a la tracción se miden según ISO 527-3.

El módulo secante se mide según ASTM D 882-A.

20 La resistencia al impacto se determina en caída del Dardo (g/50%). La caída del Dardo se mide usando ISO 7765-1, método "A". Se deja caer un dardo con una cabeza hemisférica de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 m sobre una película afianzada sobre un agujero. Si falla la muestra, el peso del dardo se reduce y si no falla el peso se aumenta. Se ensayan al menos 20 muestras. Se calcula el peso resultante en el fracaso de 50% de las muestras.

Resistencia al desgarro (determinada como desgarro de Elmendorf (N)).

25 La resistencia al desgarro se mide usando el método ISO 6383. La fuerza requerida para propagar el desgarro por una muestra de película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila bajo la gravedad por un arco, desgarrando la muestra de ranura precortada. Se fija la muestra en un lado por el péndulo y en el otro lado mediante una fijación estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza requerida para desgarrar la muestra.

30 La pegajosidad en caliente es un método para medir la resistencia del cierre por calor de la película y laminación inmediatamente después de la operación de sellado. Esta propiedad se mide en una máquina para ensayos de pegajosidad en caliente DTC International modelo 52-D, w-4236 según un método interno. Se cortan muestras con una anchura de 15 mm. El tiempo de sellado es 0,5 s, un tiempo de retardo es 0,1 s y una presión de sellado de 90 N. Se mide el sellado a diferente temperatura y para cada temperatura de ensayo se toman 5 paralelas. Las muestras se han acondicionado en mínimo 24 horas antes de ensayo.

35 Las propiedades térmicas se midieron según ISO11357-1 en un Perkin Elmer DSC-7. El calor de -10°C a 200°C a 10°C/min. Se mantuvieron durante 10 min. a 200°C. Se enfriaron de 200°C a -10°C a 10°C por min.

Se ha medido el contenido en comonomero en películas de 0,2 mm de espesor prensadas fundidas en un Perkin Elmer Spectrum GX usando la absorción a 1.377 cm<sup>-1</sup> (contenido en metilo total). El método se calibró con muestras analizadas por mediciones de RMN de C13.

#### 40 **Ejemplo 1**

Se produjeron resinas de etileno y hexeno usando catalizador de bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo en un reactor en bucle para suspensiones en las siguientes condiciones:

Presión            4,2 MPa (42 bar).

Cantidad C2      4 % en peso

C6/C2: 0,35

Temp. 86°C

Tiempo de contacto: 40 a 60 min.

El polímero resultante grado A tiene un CMF<sub>2</sub> de 1,3 g/10 min y una densidad de 922 kg/m<sup>3</sup>.

## 5 Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió excepto que se aumentó la temperatura de polimerización a 90°C y la relación C6/C2 fue 0,5. El polímero resultante Grado B tiene un CMF<sub>2</sub> de 1,3 g/10 min y una densidad de 927 kg/m<sup>3</sup>.

Las propiedades de los Grados A y B se proporcionan a continuación:

Tabla 1

Grado		Grado A	Grado B
CMF <sub>2</sub>	g/10 min	1,3	1,3
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	922	927
Punto de fusión DSC	°C	117	120
Mp/Mn		3,2	3,2
SHI (1/100)		1,9	1,9
C6 % En Peso	% en peso	5,3	3,6

10

El SHI es un índice que describe la amplitud reológica del polímero y se mide como se describe en la descripción. Un polímero reológicamente más amplio presenta procesabilidad mejorada.

Pegajosidad en caliente

Los resultados de pegajosidad en caliente para los Grados A y B se presentan en la Figura 1.

## 15 TREF

Se consiguió fraccionamiento de las muestras de polietileno usando TREF analítico. Se disolvió la muestra en xileno (2-4 mg/ml) a 135°C y se inyectó en la columna a 135°C y después se enfrió la última a 15°C a una velocidad de 1,5 K/h. Se eluyó la columna con posterioridad con 1,2,4-triclorobenceno (TCB) a un caudal de 0,5 ml /min mientras se aumentaba la temperatura de 20°C a 130°C durante 4,5 h. La salida, detectada con un detector IR que operaba a una longitud de onda de 3,41 mm, se presentó como un fractograma normalizado para área constante. Los resultados se presentan en la Figura 2.

20

## Ejemplo 3- Películas

25 Se produjeron películas de 40 micrómetros de los Grados A y B en un tubo de película Ankutec (diámetro de la boquilla de 50 mm), hueco de la boquilla 1,5/2,6 mm, BUR 2,5. Ajuste de temp. 210°C. Se produjeron más películas con el mismo espesor usando las mismas condiciones donde se añadió 5 % en peso de LDPE.

Sus propiedades se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Grado		Grado A	Grado B
Caída del dardo (g)	g	380	210
Resistencia al desgarro DM/DT	N	2,5/5	2,4/5,5

## ES 2 441 354 T3

Brillo, 60° (mLLD puro)		95	80
Turbidez (mLLD puro)	%	10	20
Turbidez (5% de LDPE añadido)	%	5	6
Mód Sec (0,05-1,05) DM/DT	MPa	170/180	230/270
Resistencia a la Tracción DM/DT	MPa	46/46	51/48
Deformación por Tracción en la Rotura (DM/DT)	%	630/640	640/660

**REIVINDICACIONES**

1. Un polietileno lineal de baja densidad unimodal (LLDPE) formado de etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub> por catálisis de metaloceno de hafnio que tiene las propiedades siguientes:  
una densidad de 915-950 kg/m<sup>3</sup> (medida según ISO 1183),
- 5 un CMF<sub>2</sub> en el intervalo 0,5 a 6 (medido según ISO 1133 a 190°C, 2,16 kg),  
Mp/Mn en el intervalo 2,5 a 4 (medido por GPC),  
un SHI de comportamiento pseudo-plástico (1/100) de al menos 1,7 (determinado como se describe en la memoria descriptiva),  
un contenido en comonomero de 2 a 10% en peso;
- 10 una temperatura de fusión (Tf) de 115 a 128°C;  
y sin ramificación de cadena larga.
2. Un LLDPE según la reivindicación 1, con una densidad en el intervalo 920 a 950 kg/m<sup>3</sup> y una temperatura de fusión en el intervalo 115 a 125°C.
3. Un LLDPE según la reivindicación 2, con una densidad en el intervalo 920 a 930 kg/m<sup>3</sup> y un CMF<sub>2</sub> en el intervalo
- 15 0,5 a 2,0 g/10 min.
4. Un LLDPE según la reivindicación 2, con una densidad en el intervalo 922 a 930 kg/m<sup>3</sup> y un CMF<sub>2</sub> en el intervalo 1,0 a 2,0 g/10 min.
5. Un LLDPE según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho comonomero C<sub>3-12</sub> es buteno o hexeno.
- 20 6. Un LLDPE según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido en comonomero es 3 a 6% en peso.
7. Un LLDPE según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se fabrica usando bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo.
8. Una película que comprende un LLDPE según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 25 9. Una película según la reivindicación 8, que tiene:  
una caída del Dardo F50 (ISO 7765/1) de al menos 180 g;  
una resistencia al Desgarro de Elmendorf en la dirección de la máquina de al menos 2,0 N (medida según ISO 6383/2),  
un módulo secante (DT) mayor que 150 MPa;
- 30 un módulo secante (DM) mayor que 150 MPa;  
una turbidez menor que 40% medida según ASTM D 1003.
10. Una película según la reivindicación 9, con un módulo secante (DT) en el intervalo 200 a 300 MPa y un módulo secante (DM) en el intervalo 250 a 300 MPa (medidos según ASTM D 882-A).
- 35 11. Una película según la reivindicación 8 a 10, que comprende además LDPE.
12. Un procedimiento para la preparación de un LLDPE según la reivindicación 1 a 7, que comprende polymerizar etileno y al menos un comonomero de alfa-olefina C<sub>3-12</sub> en presencia de un catalizador de metaloceno de hafnio para proporcionar un LLDPE con las propiedades siguientes:  
una densidad de 915-950 kg/m<sup>3</sup> (medida según ISO 1183),
- 40 CMF<sub>2</sub> en el intervalo 0,5 a 6 (medido según ISO 1133 a 190°C, 2,16 kg),  
Mp/Mn en el intervalo 2,5 a 4 (medido por GPC),



un SHI de comportamiento pseudo-plástico (1/100) de al menos 1,7 (determinado como se describe en la memoria descriptiva),

un contenido en comonomero de 2 a 10% en peso;

una temperatura de fusión (Tf) de 115 a 128°C;

5 y sin ramificación de cadena larga.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, que tiene lugar en un reactor en bucle para suspensiones.

14. Un procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en el que dicho catalizador de un solo sitio es bis(n-butilciclopentadienil)hafniodibencilo.

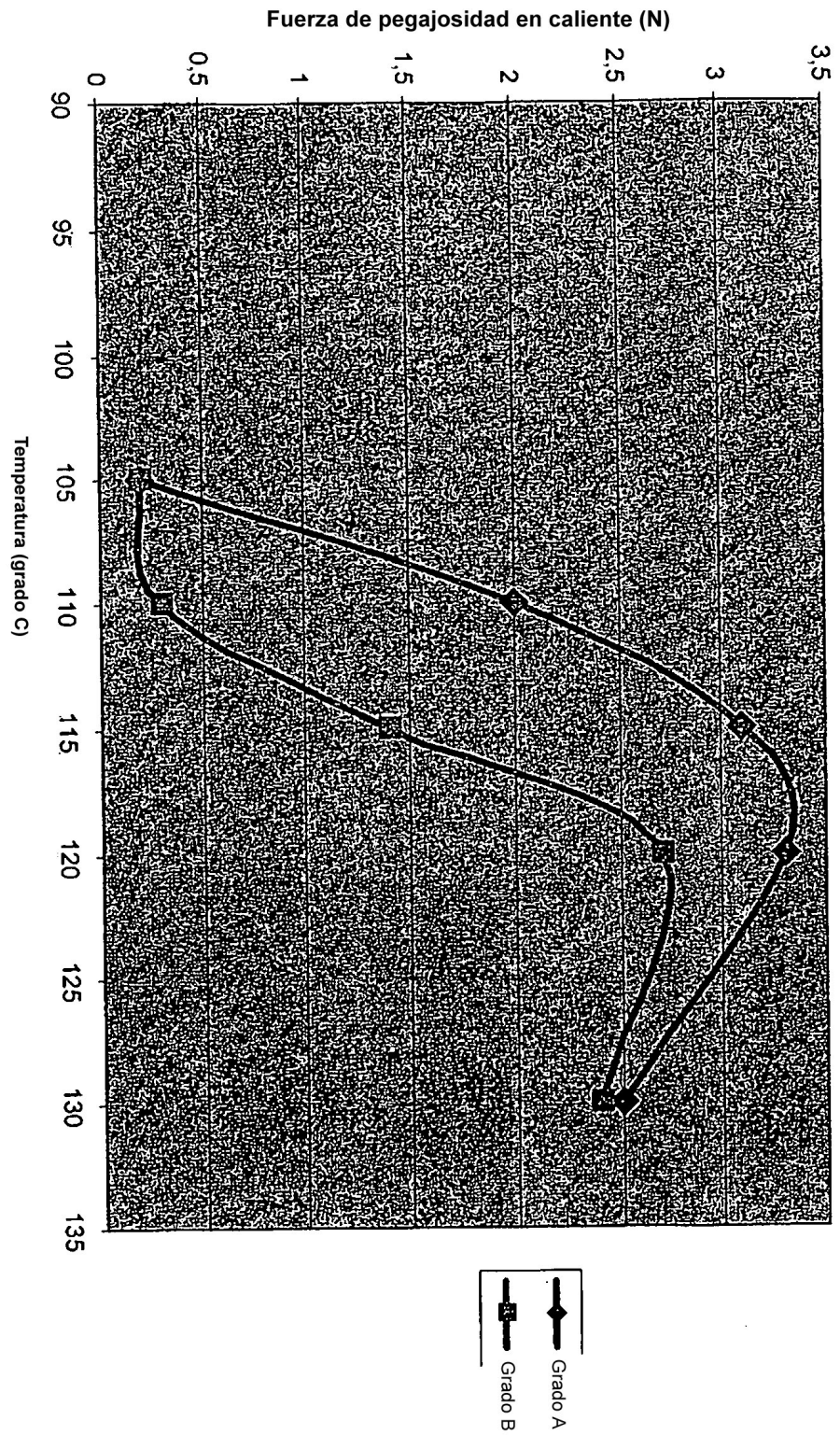


Figura 1

Figura 2

