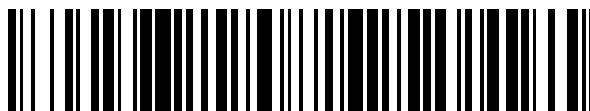


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 054**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/634 (2006.01)
C08F 4/638 (2006.01)
C08F 4/637 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2015 PCT/US2015/015053**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15120401**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2015 E 15706603 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3102627**

54 Título: **Composición de polietileno y películas obtenidas a partir de esta**

30 Prioridad:

07.02.2014 US 201461937057 P

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

14.10.2020

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**DEMIRORS, MEHMET;
KARJALA, TERESA P.;
ALFONZO, CARLOS G.;
SAVARGAONKAR, NILESH R.;
PATEL, RAJEN M. y
DESJARDINS, SYLVIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 787 054 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polietileno y películas obtenidas a partir de esta

Campo de la invención

La invención se refiere a una composición de polietileno y películas fabricadas a partir de esta.

5 Antecedentes

Actualmente, la demanda mundial de polietileno supera los 80 millones de toneladas métricas por año. Debido a la necesidad de una diferenciación significativa y continua de los productos de polímeros en el negocio del polietileno, los investigadores han dedicado un gran esfuerzo a la búsqueda de alteraciones en el proceso que produzcan tales nuevos productos. Un enfoque consiste en explorar nuevos catalizadores.

10 La disolución convencional de catalizadores de polietileno Ziegler Natta basados en un precursor de Ti soportado en $MgCl_2$ precipitado da resinas lineales de polietileno de baja densidad (LLDPE) con amplias distribuciones de peso molecular y distribuciones de composición.

15 En la producción de LLDPE, el etileno generalmente es copolimerizado con un comonomero de olefina de cadena corta (por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno y/o 1-octeno). El polímero resultante es sustancialmente lineal, pero incluye un número significativo de ramificaciones de cadena corta, y estas características le dan una mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia al impacto y mayor resistencia a la punción que las del polietileno de baja densidad (LDPE). Estas propiedades mejoradas, a su vez, significan que pueden ser sopladas películas de menor espesor (calibre) y que el producto exhibe una resistencia mejorada al agrietamiento por estrés ambiental. El LLDPE es usado predominantemente en aplicaciones de película debido a su dureza, flexibilidad y transparencia relativa. Los ejemplos de productos oscilan de películas agrícolas, envolturas protectoras de alimentos y envolturas de burbuja, hasta películas multicapa y de composite.

Sumario de la invención

25 En una primera realización, la presente divulgación proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 0,9 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³ (g/cc); una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C) de 6 a 7,4; distribución de peso molecular, y MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

Descripción detallada de las realizaciones

35 En una primera realización, la presente divulgación proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 0,9 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³; una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C) de 6 a 7,4; y distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

40 La composición de polietileno exhibe un índice de fusión, I_2 , de 2,5 a 5 g/10 min.

45 En realizaciones particulares, la composición de polietileno tiene una densidad (medida de acuerdo con la norma ASTM D-792) de 0,910 a 0,935 g/cm³ (g/cc). Todos los valores y subintervalos individuales de 0,910 a 0,935 g/cc son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la densidad de la composición de polietileno puede ser de un límite inferior de 0,910, 0,915, 0,92, 0,925 o 0,930 g/cc hasta un límite superior de 0,915, 0,92, 0,925, 0,930 o 0,935 g/cc. Por ejemplo, la densidad de la composición de polietileno puede ser de 0,910 a 0,935 g/cc, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede ser de 0,910 a 0,920 g/cc, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede ser de 0,920 a 0,935 g/cc, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede ser de 0,915 a 0,925 g/cc, o como alternativa, la densidad de la composición de polietileno puede ser de 0,912 a 0,920 g/cc.

50 En ciertas realizaciones, la composición de polietileno tiene una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C) de 6 a 7,4. Todos los valores y subintervalos individuales de 6 a 7,4 son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de un límite inferior de 6, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9, 7, 7,1 o 7,3 a un límite superior de 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9, 7, 7,1, 7,2 o 7,4. Por

ejemplo, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de 6 a 7,4, o como alternativa, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de 6 a 6,7, o como alternativa, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de 6 a 7,2, o como alternativa, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de 6,2 a 7, o como alternativa, la relación de flujo de fusión de la composición de polietileno puede ser de 6,3 a 6,9.

En realizaciones particulares, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5. Todos los valores y subintervalos individuales de 2,5 a 3,5 son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el MWD puede ser de un límite inferior de 2,5, 2,7, 2,9, 3,1, 3,3 o 3,4 a un límite superior de 2,6, 2,8, 3, 3,2, 3,4 o 3,5. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener un MWD de 2,5 a 3,5, o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un MWD de 2,5 a 3,5, o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un MWD de 2,7 a 3,5, o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un MWD de 3 a 3,5, o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un MWD de 2,8 a 3,1, o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un MWD de 2,5 a 3,4.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una película colada que comprende una o más composiciones de polietileno de acuerdo con cualquier realización desvelada en la presente memoria.

La composición de polietileno comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución.

En una realización particular, la presente divulgación proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la polimerización en disolución ocurre en un solo reactor. En otra realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquier realización descrita en la presente memoria, excepto porque la polimerización en disolución ocurre en un sistema de reactor dual en el que el mismo producto es producido en cada uno de los reactores duales.

El producto de reacción es producido haciendo reaccionar etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalítica que comprende un procatalizador multimetálico. El procatalizador multimetálico usado en la producción del producto de reacción es al menos trimetálico, pero también puede incluir más de tres metales de transición y, por lo tanto, en una realización puede definirse más ampliamente como multimetálico. Estos tres, o más, metales de transición son seleccionados antes de la producción del catalizador. En una realización particular, el catalizador multimetálico comprende titanio como un elemento.

Las composiciones catalizadoras pueden ser preparadas comenzando en primer lugar con la preparación de un soporte a base de haluro de magnesio acondicionado. La preparación de un soporte a base de haluro de magnesio acondicionado comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de organomagnesio. Tal compuesto o complejo es deseablemente soluble en un diluyente de hidrocarburo inerte. Las concentraciones de componentes son preferentemente tales que cuando el haluro activo, tal como un haluro metálico o no metálico, y el complejo de magnesio son combinados, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 molar (moles/litro) con respecto a magnesio. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclopentano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos de hidrocarburos saturados o aromáticos tal como queroseno, naftas y sus combinaciones, especialmente cuando están libres de cualquier compuesto olefínico y otras impurezas, y especialmente aquellos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C. También son incluidos como diluyentes inertes adecuados etilbenceno, cumeno, decalina y sus combinaciones.

Los compuestos y complejos de organomagnesio adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilos y arilos C2-C8 de magnesio, alcóxidos y arilóxidos de magnesio, alcóxidos de magnesio carboxilados y arilóxidos de magnesio carboxilados. Las fuentes preferentes de restos de magnesio pueden incluir los alquilos de C2-C8 de magnesio y los alcóxidos de C1-C4. Dicho compuesto o complejo de organomagnesio puede hacerse reaccionar con una fuente de haluro metálico o no metálico, tal como un cloruro, bromuro, yoduro o fluoruro, para preparar un compuesto de haluro de magnesio en condiciones adecuadas. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que oscila de -25 °C a 100 °C, preferentemente de 0 °C a 50 °C; un tiempo que oscila de 1 a 12 horas, preferentemente de 4 a 6 horas; o ambos. El resultado es un soporte a base de haluro de magnesio.

Después, el soporte de haluro de magnesio se hace reaccionar con un compuesto acondicionador seleccionado que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y teluro, en condiciones adecuadas para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Este compuesto y el soporte de haluro de magnesio se ponen en contacto en condiciones suficientes para dar como resultado un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que oscila de 0 °C a 50 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C; un tiempo que oscila de 4 a 24 horas, preferentemente de 6 a 12 horas; o ambos. Sin deseos de limitarse a ninguna teoría del mecanismo, se sugiere que este envejecimiento sirve para facilitar o mejorar la adsorción de metales adicionales sobre el soporte.

Una vez que el soporte acondicionado está preparado y envejecido adecuadamente, es puesto en contacto con un compuesto de titanio. En ciertas realizaciones preferentes, pueden ser seleccionados haluros o alcóxidos de titanio, o sus combinaciones. Las condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 50 °C, preferentemente de 25 °C a 35 °C; un tiempo de 3 horas a 24 horas, preferentemente de 6 horas a 12 horas; o ambos.

5 El resultado de esta etapa es la adsorción de al menos una porción del compuesto de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio acondicionado.

Finalmente, dos metales adicionales, denominados en la presente memoria "el segundo metal" y "el tercer metal" por conveniencia, también son adsorbidos sobre el soporte a base de magnesio. El "segundo metal" y el "tercer metal" son seleccionados independientemente de circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo) y tungsteno (W). Estos metales pueden ser incorporados en cualquiera de una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica, pero generalmente el contacto entre el soporte de haluro a base de magnesio acondicionado que incluye titanio y los segundos y terceros metales seleccionados, por ejemplo, en fase líquida tal como un disolvente hidrocarbonado adecuado será apropiado para asegurar la deposición de los metales adicionales para formar lo que ahora es denominado "procatalizador", que es un procatalizador multimetálico.

10 Finalmente, dos metales adicionales, denominados en la presente memoria "el segundo metal" y "el tercer metal" por conveniencia, también son adsorbidos sobre el soporte a base de magnesio. El "segundo metal" y el "tercer metal" son seleccionados independientemente de circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo) y tungsteno (W). Estos metales pueden ser incorporados en cualquiera de una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica, pero generalmente el contacto entre el soporte de haluro a base de magnesio acondicionado que incluye titanio y los segundos y terceros metales seleccionados, por ejemplo, en fase líquida tal como un disolvente hidrocarbonado adecuado será apropiado para asegurar la deposición de los metales adicionales para formar lo que ahora es denominado "procatalizador", que es un procatalizador multimetálico.

15 El procatalizador multimetálico tiene una constitución de relación molar que es específica y que se presume que es una característica importante para garantizar las propiedades deseables del polímero que pueden ser atribuidas al catalizador fabricado a partir del procatalizador. Específicamente, el procatalizador exhibe deseablemente una relación molar de magnesio a una combinación de titanio y los segundos y terceros metales que oscilan de 30:1 a 5:1; bajo condiciones suficientes para formar un procatalizador multimetálico. Por lo tanto, la relación molar global de magnesio a titanio oscila de 8:1 a 80:1.

20

Una vez que ha sido formado el procatalizador, puede ser usado para formar un catalizador final combinándolo con un cocatalizador que consiste en al menos un compuesto organometálico tal como un alquilo o haloalquilo de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un reactivo de Grignard, un hidruro de aluminio de metal alcalino, un borohidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalinotérreo o similares. La formación del catalizador final a partir de la reacción del procatalizador y el cocatalizador organometálico puede ser llevada a cabo *in situ*, o justo antes del ingreso al reactor de polimerización. Por lo tanto, la combinación del cocatalizador y el procatalizador puede ocurrir en una amplia variedad de condiciones. Dichas condiciones pueden incluir, por ejemplo, la puesta en contacto bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 250 °C, preferentemente de 15 °C a 200 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburos de los componentes insolubles en hidrocarburos. El tiempo de contacto entre el procatalizador y el cocatalizador puede oscilar convenientemente, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, preferentemente de 5 a 120 segundos. Pueden ser empleadas diversas combinaciones de estas condiciones.

25

30

Una vez que han sido preparadas las composiciones catalíticas de la invención, son adecuadas para usar para polimerizaciones de olefinas. En realizaciones particulares, se trata de polimerizaciones en suspensión (en las que el polímero no está disuelto en el vehículo) o disolución (en las que la temperatura es lo suficientemente alta como para solubilizar el polímero en el vehículo), o similares, para preparar LLDPE. En general, esto puede ser llevado a cabo generalmente en un medio de reacción, tal como una isoparafina u otros diluyentes de hidrocarburos alifáticos, con la olefina, o una combinación de olefinas, que se ponen en contacto con el medio de reacción en presencia del catalizador seleccionado, preferentemente como el único catalizador. Las condiciones pueden ser cualquiera que sea adecuada, y un regulador de peso molecular, frecuentemente hidrógeno, a menudo está presente en el recipiente de reacción para suprimir la formación de polímeros de peso molecular indeseablemente alto. Se halla información adicional sobre la preparación y el uso de los catalizadores multimetálicos en la Solicitud de los Estados Unidos de propiedad común, en tramitación, Núm. 14/116070, cuya divulgación es incorporada en la presente memoria como referencia.

35

40

La composición de polietileno comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución. En una realización, el producto de reacción es un homopolímero de polietileno. En una realización alternativa, el producto de reacción es un interpolímero de etileno y una o más alfa-olefinas. En una realización, las una o más alfa-olefinas son seleccionadas del grupo que consiste en monómeros acetilénicamente insaturados C3-C20 y diolefinas C4-C18. Los expertos en la técnica comprenderán que los monómeros seleccionados son deseablemente aquellos que no destruyen los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Por ejemplo, en una realización, puede ser usado etileno o una mezcla de etileno y de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso (% en peso), por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso, o como alternativa, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso; o como alternativa, de 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso de 1-hexeno, 1-octeno o una α -olefina superior similar, en base al monómero total en el copolímero final.

45

50

55

En el proceso de polimerización que emplea el producto de reacción catalítica mencionado anteriormente, la polimerización es llevada a cabo añadiendo una cantidad catalítica de la composición de catalizador multimetálica a un reactor de polimerización que contiene el monómero de α -olefina seleccionado, o viceversa. El reactor de polimerización es mantenido a temperaturas en el intervalo de 150 °C a 300 °C, preferentemente a temperaturas de polimerización en disolución, por ejemplo, de 150 °C a 250 °C, durante un tiempo de residencia, en ciertas realizaciones no limitantes, que oscilan de 5 minutos a 20 minutos. Pueden ser empleados alternativamente tiempos

60

de residencia más largos o más cortos. En general, es deseable llevar a cabo la polimerización en ausencia de humedad y oxígeno y en presencia de una cantidad catalítica del producto de reacción catalítica que está típicamente dentro del intervalo de 0,0001 a aproximadamente 0,01 miligramos de átomos de metal de transición por litro de diluyente. Sin embargo, es comprendido que la concentración de catalizador más ventajosa dependerá de las condiciones de polimerización tal como temperatura, presión, disolvente y la presencia de venenos de catalizador y que el intervalo anterior es proporcionado con fines ilustrativos de una realización particular pero no limitativa.

Por ejemplo, las presiones pueden ser relativamente bajas, por ejemplo, de 1,0 a 20,7 MPa, preferentemente de 1,7 a 6,9 MPa, lo más preferentemente de 3,1 a 5,5 MPa. Sin embargo, la polimerización dentro del ámbito de la invención puede ocurrir a presiones desde la atmosférica hasta presiones determinadas por las capacidades del equipo de polimerización.

En general en el proceso de polimerización, generalmente es empleado un vehículo que puede ser un diluyente o disolvente orgánico inerte o un exceso de monómero. En general, se debe tener cuidado para evitar la sobresaturación del disolvente con polímero. Si tal saturación ocurre antes de que el catalizador se agote, la eficacia total del catalizador puede no ser realizada. En realizaciones particulares, puede ser preferente que la cantidad de polímero en el vehículo no supere el 30 por ciento, en base al peso total de la mezcla de reacción. También puede ser muy deseable agitar los componentes de polimerización para alcanzar niveles deseables de control de temperatura y mejorar la uniformidad de la polimerización en toda la zona de polimerización. Por ejemplo, en el caso de reacciones relativamente más rápidas con catalizadores relativamente activos, pueden ser proporcionados medios para calentar a reflujo el monómero y el diluyente, si está incluido el diluyente, eliminando así parte del calor de reacción. En cualquier caso, deben ser proporcionados medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Por lo tanto, la polimerización puede efectuarse de manera discontinua, o de manera continua, tal como, por ejemplo, haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un tubo de reacción alargado que es puesto en contacto externamente con un medio de enfriamiento adecuado para mantener la temperatura de reacción deseada, o haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un reactor de desbordamiento de equilibrio o una serie de los mismos.

Para mejorar la eficacia del catalizador en la polimerización de etileno, también puede ser deseable mantener una cierta concentración de etileno en los diluyentes para garantizar la estabilidad del reactor y, preferentemente, optimizar la eficacia del catalizador. En algunas realizaciones, esto puede incluir una relación de disolvente a etileno que oscila de 1:2 a 1:8, preferentemente 1:3 a 1:5. Para lograr esto cuando es alimentado un exceso de etileno al sistema, una porción del etileno puede ser ventilada.

A menudo es empleado hidrógeno en la práctica de esta invención, con el fin de reducir el peso molecular del polímero resultante. Para el propósito de la invención, es beneficioso emplear hidrógeno en la mezcla de polimerización en concentraciones que oscilan preferentemente de 0,001 a 1 mol por mol de monómero. Las cantidades más grandes de hidrógeno dentro de este intervalo pueden ser útiles para producir polímeros de peso molecular generalmente más bajo. En general, los expertos en la técnica saben que puede ser añadido hidrógeno al recipiente de polimerización con una corriente de monómero, o por separado, antes, durante o después de la adición del monómero al recipiente de polimerización. Sin embargo, en las realizaciones preferentes es altamente deseable asegurar que el hidrógeno sea añadido antes o durante la adición del catalizador, en el intervalo de 200.000 a 3 millones de gramos de polímero por gramo de Ti, tal como, por ejemplo, de 600.000 a 2 millones de gramos de polímero por gramo de Ti.

El polímero resultante puede ser recuperado eficazmente de la mezcla de polimerización eliminando el monómero y el diluyente sin reaccionar, cuando tal es empleado. No se requiere eliminación adicional de impurezas. El polímero resultante puede contener pequeñas cantidades de residuo de catalizador como es mostrado en los ejemplos siguientes y también posee una distribución de peso molecular relativamente estrecha. El polímero resultante puede ser cribado adicionalmente por fusión. Después del proceso de fusión en la extrusora, la composición fundida es pasada a través de una o más cribas activas, colocadas en series de más de una, teniendo cada criba activa un tamaño de retención de micras de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 400 μm , y preferentemente de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 300 μm , y lo más preferentemente de aproximadamente 2 μm a aproximadamente 70 μm , a un flujo de masa de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20 kg/s/m². Tal cribado de fusión adicional se ha descrito en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.485.662, que es incorporada en la presente memoria como referencia en la medida en que desvela el cribado de fusión.

En una realización alternativa, la presente invención proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquier realización desvelada en la presente memoria, excepto porque la composición de polietileno comprende menos de 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores y subintervalos individuales menores de 20 por ciento en peso son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender menos de 15 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 12 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 9 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 7 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede

comprender menos de 3 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 1 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender menos de 0,5 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina.

- 5 La composición de polietileno puede comprender al menos 80 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno. Todos los valores y subintervalos individuales de al menos 80 por ciento en peso son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender al menos 85 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 89 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 91 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 93 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 95 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 97 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 99 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno; o, como alternativa, la composición de polietileno puede comprender al menos 99,5 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno.

20 La composición de polietileno puede comprender además una cantidad mayor o igual que 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metálicos diferentes restantes del catalizador de polimerización multimetálico, catalizador de metal residual (es decir, un catalizador que da lugar a los tres metales residuales diferentes en la composición de polietileno) por un millón de partes de composición de polietileno, en la que dichos metales son seleccionados del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno y sus combinaciones, en la que cada residuo de metal está presente al menos en 0,2 ppm, por ejemplo, en el intervalo de 0,2 a 5 ppm. Todos los valores y subintervalos individuales mayores o iguales que 1 ppm son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender además una cantidad mayor o igual que 2 partes en peso combinado de al menos tres residuos metálicos restantes del catalizador de polimerización multimetálico por un millón de partes de composición de polietileno.

30 En una realización, la composición de polietileno comprende al menos 0,75 ppm de V (vanadio). Todos los valores y subintervalos individuales de al menos 0,75 ppm V son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior de V en la composición de polietileno puede ser 0,75, 1, 1,1, 1,2, 1,3 o 1,4 ppm. En otra realización más, el límite superior de la V en la composición de polietileno es 5, 4, 3, 2, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,5 o 1 ppm.

35 En otra realización adicional, la composición de polietileno comprende al menos 0,3 ppm de Zr (circonio). Todos los valores y subintervalos individuales de al menos 0,3 ppm de Zr son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior de Zr en la composición de polietileno puede ser 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 o 0,7 ppm. En otra realización adicional, el límite superior del Zr en la composición de polietileno es 5, 4, 3, 2, 1, 0,9, 0,8 o 0,7 ppm.

40 En otra realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones desveladas en la presente memoria, excepto porque cuando la composición de polietileno está formada en una película de capa única que tiene un espesor de 20,32 μm medidos de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria, la película se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades: estiramiento final mayor que 290% medido como se ha descrito en la presente memoria; y punción en el palé mayor que 3,85 kg medida como se ha descrito en la presente memoria. Todos los valores individuales superiores a 290% son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior del estiramiento final puede ser 290, 295, 300, 305, 310 o 315%. En una realización particular, el estiramiento final puede tener un límite superior de 500%, o como alternativa, 450%, o como alternativa, 400%, o como alternativa, 350%. Todos los valores individuales y subintervalos de 3,85 kg son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la punción en palé puede ser de un límite inferior de 3,85, 3,94, 4,03 o 4,13 kg. En una realización particular, la punción en palé puede tener un límite superior de 6,80 kg o, como alternativa, 6,58 kg, o como alternativa, 6,35 kg, o como alternativa, 6,12 kg.

50 En otra realización, la presente divulgación proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones desveladas en la presente memoria, excepto porque cuando la composición de polietileno es formada en una película de una sola capa que tiene un espesor de 12,7 μm medido de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria, la película se caracteriza con una o más de las siguientes propiedades: estiramiento final mayor que 220% medido como se ha descrito en la presente memoria; y punción en palé mayor que 3,63 kg medida como se ha descrito en la presente memoria. Todos los valores individuales mayores que 220% son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior del estiramiento final puede ser 220, 225, 250, 275, 300 o 310%. En una realización particular, el estiramiento final puede tener un límite superior de 500%, o como alternativa, 450%, o como alternativa, 400%, o como alternativa 350%. Todos los valores individuales y subintervalos de 3,63 kg son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la punción en palé puede ser de un límite inferior de 3,63, 3,74, 3,85, 3,99 o 4,13 kg. En una realización particular, la punción en palé puede tener un límite superior de 6,80 kg, o como alternativa, 6,58 kg, o como alternativa, 6,35 kg, o

como alternativa, 6,12 kg.

5 En otra realización, la presente invención proporciona una composición de polietileno de acuerdo con cualquiera de las realizaciones desveladas en la presente memoria excepto porque cuando la composición de polietileno es formada en una película multicapa que tiene un espesor de 20,32 μm medidos de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria, la película se caracteriza con una o más de lo siguiente: estiramiento final mayor que 320% medido como se ha descrito en la presente memoria; y punción en palé mayor que 4,082 kg medida como se ha descrito en la presente memoria. Todos los valores individuales mayores que 305% son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el límite inferior del estiramiento final puede ser 320, 330, 340, 350 o 355%. En una realización particular, el estiramiento final puede tener un límite superior de 500%, o como alternativa, 10 450%, o como alternativa, 400%, o como alternativa, 350%. Todos los valores individuales y subintervalos de 4,082 kg son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la punción en palé puede ser de un límite inferior de 4,08, 4,26, 4,44 o 4,58 kg. En una realización particular, la punción en palé puede tener un límite superior de 6,80 kg, o como alternativa, 6,58 kg, o como alternativa, 6,35 kg, o como alternativa, 6,12 kg.

15 La composición de polietileno de la invención puede comprender además componentes adicionales tal como otros polímeros y/o aditivos. Dichos aditivos incluyen, entre otros, agentes antiestáticos, potenciadores del color, colorantes, lubricantes, agentes de carga, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV y sus combinaciones. La composición de polietileno de la invención puede contener cualquier cantidad de aditivos. La composición de polietileno de la invención puede comprender de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso combinado de dichos aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos. Todos los valores y subintervalos individuales de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 por ciento en peso son incluidos en la presente memoria y son desvelados en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos; como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 3 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 2 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 1 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye tales aditivos; o, como alternativa, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 0,5 por ciento en peso combinado de aditivos, en base al peso de la composición de polietileno de la invención que incluye dichos aditivos. Los antioxidantes, tal como IRGAFOS 168 e IRGANOX 1010, pueden ser usados para proteger la composición de polietileno de la invención de la degradación térmica y/u oxidativa. IRGANOX 1010 es tetrakis (metileno (3,5-di-terc-butil-4hidroxihidrocinato) disponible de Ciba Geigy Inc. (actualmente parte de BASF). IRGAFOS 168 es tris (2,4 di-terc-butilfenil)fosfito disponible de Ciba Geigy Inc. (actualmente parte de BASF).

20 25 30 35 Puede ser empleada cualquier reacción convencional de (co)polimerización de etileno para producir la composición de polietileno de la invención. Tales reacciones de (co)polimerización de etileno convencionales incluyen, pero no se limitan a, proceso de polimerización en fase de suspensión, proceso de polimerización en fase de disolución y sus combinaciones usando uno o más reactores convencionales, por ejemplo, reactores de bucle, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, series y/o cualquiera de sus combinaciones. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelos o sus combinaciones. En una realización, el reactor de polimerización es un reactor.

40 45 50 55 Los polímeros producidos por este medio pueden incluir una amplia variedad de productos que incluyen, en realizaciones particulares, LLDPE, pero también polietilenos de alta densidad (HDPE), plastómeros, polietilenos de densidad media, polipropileno y copolímeros de polipropileno. Para estas y otras aplicaciones, pueden ser preparados artículos que muestren una calidad general mejorada debido a la distribución de peso molecular más estrecha del polímero. Las operaciones de formación útiles para los polímeros pueden incluir, pero no se limitan a, extrusión y coextrusión de películas, láminas, tuberías y fibras, así como moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo rotacional. Las películas incluyen películas sopladas o coladas formadas por coextrusión o por laminación útiles como película retráctil, película adhesiva, película estirable, película de sellado, película orientada, empaque para bocadillos, bolsas de alta resistencia, sacos de supermercado, empaque para alimentos horneados y congelados, empaque para uso médico, revestimientos industriales, aplicaciones de película agrícola, y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos y sin contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado por fusión, hilado en disolución y fibra soplada por fusión para su uso en forma tejida y no tejida para fabricar filtros, telas de pañales, prendas médicas y geotextiles. Los artículos extruidos incluyen tubos médicos, revestimientos de alambres y cables, geomembranas y revestimientos de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones de una capa o múltiples capas en forma de botellas, tanques, artículos huecos grandes, recipientes rígidos para alimentos y juguetes.

60 En otra realización, la presente divulgación proporciona una película colada de acuerdo con cualquier realización desvelada en la presente memoria, excepto porque la película es una película monocapa.

En otra realización adicional, la presente divulgación proporciona una película colada de acuerdo con cualquier realización desvela en la presente memoria excepto porque la película es una película monocapa que tiene un espesor de 6,35 a 254 μm . Todos los valores y subintervalos individuales de 6,35 a 254 μm son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el espesor de la película monocapa puede ser de un límite inferior de 6,35, 12,7, 25,4, 50,8, 127, 190,5 o 203,2 μm hasta un límite superior de 12,7, 38,1, 63,5, 152,4, 203,2 o 254 μm .

La presente invención proporciona una película multicapa en la que al menos una capa comprende la película colada de acuerdo con cualquier realización desvelada en la presente memoria.

En otra realización, la presente invención proporciona una película multicapa en la que al menos una capa comprende la película colada de acuerdo con cualquier realización desvelada en la presente memoria que tiene un espesor de 2,54 a 203,2 μm . Todos los valores y subintervalos individuales de 2,54 a 203,2 μm son incluidos en la presente memoria y desvelados en la presente memoria; por ejemplo, el espesor de la película monocapa puede ser de un límite inferior de 2,54, 10,16, 76,2, 152,4 o 177,8 μm a un límite superior de 5,08, 12,7, 25,4, 101,6, 177,8 o 203,2 μm .

En otra realización adicional, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por al menos dos de las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 0,9 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³; una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C) de 6 a 7,4; y distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

En otra realización adicional, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por al menos tres de las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 0,9 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³; una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C), de 6 a 7,4; y distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

En otra realización adicional, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalizadora que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por todas las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 0,9 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³; una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C), de 6 a 7,4; y distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

En otra realización adicional, la presente invención proporciona una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalítica que consiste esencialmente en un procatalizador trimetálico mediante polimerización en disolución; en la que dicha composición de polietileno se caracteriza por al menos una de las siguientes propiedades: un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 2,5 a 5 g/10 min; densidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D-792, de 0,910 a 0,935 g/cm³; una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C), de 6 a 7,4; y distribución de peso molecular, MWD, (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5.

Ejemplos

Es preparado un catalizador multimetálico (catalizador 1) y es preparado un catalizador no multimetálico (catalizador A). El catalizador 1 es usado después para preparar composiciones de polietileno de la invención (polímeros LLDPE) en una disolución de polimerización. El catalizador A es usado para preparar composiciones de polietileno comparativas. Después, las composiciones de polietileno de la invención y comparativas son usadas para preparar películas coladas de la invención y comparativas, respectivamente. Las pruebas son llevadas a cabo tanto en las composiciones de polietileno como en las películas coladas.

Descripción general de la preparación de catalizadores

Las composiciones catalizadoras pueden ser preparadas comenzando en primer lugar con la preparación de un soporte en base a haluro de magnesio acondicionado. La preparación de un soporte a base de haluro de magnesio acondicionado comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de organomagnesio. Tal compuesto o complejo es deseablemente soluble en un diluyente de hidrocarburo inerte. En una realización, las concentraciones de componentes son tales que cuando son combinados el haluro activo,

tal como un haluro metálico o no metálico, y el complejo de magnesio, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,3 molar (moles/litro) con respecto a magnesio. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen etano licuado, propano, isobutano, n-butano, n-hexano, los diversos hexanos isoméricos, isooctano, mezclas parafínicas de alcanos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, dodecano, disolventes industriales compuestos por hidrocarburos saturados o aromáticos tal como queroseno, naftas y sus combinaciones, especialmente cuando están libres de cualquier compuesto olefínico y otras impurezas, y especialmente aquellos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 200 °C. También son incluidos como diluyentes inertes adecuados etilbenceno, cumeno, decalina y sus combinaciones.

Los compuestos y complejos de organomagnesio adecuados pueden incluir, por ejemplo, alquilos y arilos C2-C8 de magnesio, alcóxidos de magnesio, alcóxidos de magnesio carboxilados y arilóxidos de magnesio carboxilados. Las fuentes preferentes de restos de magnesio pueden incluir los alquilos de C2-C8 de magnesio y los alcóxidos de C1-C4. Dicho compuesto o complejo de organomagnesio puede hacerse reaccionar con una fuente de haluro metálico o no metálico, tal como un cloruro, bromuro, yoduro o fluoruro, para hacer un compuesto de haluro de magnesio en condiciones adecuadas. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que oscila de -25 °C a 100 °C, o alternativamente, 0 °C a 50 °C; un tiempo que oscila de 1 a 12 horas, o alternativamente, de 4 a 6 horas; o ambos. El resultado es un soporte a base de haluro de magnesio.

El soporte de haluro de magnesio se hace reaccionar después con un compuesto acondicionador seleccionado que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y telurio, en condiciones adecuadas para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Este compuesto y el soporte de haluro de magnesio se ponen en contacto en condiciones suficientes para dar como resultado un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Dichas condiciones pueden incluir una temperatura que oscila de 0 °C a 50 °C, o alternativamente, de 25 °C a 35 °C; un tiempo que oscila de 4 a 24 horas, o alternativamente, de 6 a 12 horas; o ambos. Sin deseos de limitarse a ninguna teoría del mecanismo, se sugiere que este envejecimiento sirve para facilitar o mejorar la adsorción de metales adicionales sobre el soporte.

Una vez que el soporte acondicionado está preparado y envejecido adecuadamente, es puesto en contacto con un compuesto de titanio. En ciertas realizaciones preferentes, pueden ser seleccionados haluros o alcóxidos de titanio, o sus combinaciones. Las condiciones pueden incluir una temperatura dentro del intervalo de 0 °C a 50 °C, o alternativamente, de 25 °C a 35 °C; un tiempo de 3 horas a 24 horas, o alternativamente, de 6 horas a 12 horas; o ambos. El resultado de esta etapa es la adsorción de al menos una porción del compuesto de titanio sobre el soporte de haluro de magnesio acondicionado.

Etapas adicionales en la preparación del catalizador multimetálico usado para preparar las composiciones de polietileno de la invención

Para aquellos catalizadores usados para fabricar las composiciones de polietileno de la invención, es decir, catalizadores multimetálicos en la presente memoria, dos metales adicionales, denominados en la presente memoria "el segundo metal" y "el tercer metal" por conveniencia, también son adsorbidos sobre el soporte a base de magnesio. El "segundo metal" y el "tercer metal" son seleccionados independientemente de circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo), y tungsteno (W). Estos metales pueden ser incorporados en cualquiera de una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica, pero generalmente el contacto entre el soporte de haluro a base de magnesio acondicionado que incluye titanio y los segundo y terceros metales seleccionados, por ejemplo, en fase líquida tal como un disolvente hidrocarbonado adecuado será apropiado para asegurar la deposición de los metales adicionales para formar lo que ahora puede ser denominado "procatalizador", que es un procatalizador multimetálico.

En ciertas realizaciones, el procatalizador multimetálico exhibe una relación molar de magnesio a una combinación de titanio y los segundos y terceros metales que oscila de 30:1 a 5:1; bajo condiciones suficientes para formar un procatalizador multimetálico. Por lo tanto, la relación molar global de magnesio a titanio oscila de 8:1 a 80:1.

Una vez que ha sido formado el procatalizador, puede ser usado para formar un catalizador final combinándolo con un cocatalizador que consiste en al menos un compuesto organometálico tal como un alquilo o haloalquilo de aluminio, un haluro de alquilaluminio, un reactivo de Grignard, un hidruro de aluminio de metal alcalino, un borohidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalino, un hidruro de metal alcalinotérreo o similares. La formación del catalizador final a partir de la reacción del procatalizador y el cocatalizador organometálico puede ser llevada a cabo *in situ*, o justo antes del ingreso al reactor de polimerización. Por lo tanto, la combinación del cocatalizador y el procatalizador puede ocurrir en una amplia variedad de condiciones. Dichas condiciones pueden incluir, por ejemplo, la puesta en contacto bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de 0 °C a 250 °C, o alternativamente, de 15 °C a 200 °C. En la preparación del producto de reacción catalítica, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburos de los componentes insolubles en hidrocarburos. El tiempo de contacto entre el procatalizador y el cocatalizador puede variar, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, o alternativamente, de 5 a 120 segundos. Pueden ser empleadas varias combinaciones de estas condiciones.

Preparación de catalizador A

5 A 800 ml de $MgCl_2$ (0,20 M en ISOPAR™ E) es añadido (C_2H_5) $AlCl_2$ (48 ml de una disolución 1,0 M en hexano). La mezcla resultante se deja agitar durante la noche a temperatura ambiente. Después se añade a la suspensión de magnesio/aluminio una disolución de $Ti(OiPr)_4$ (isopropóxido de titanio, 48 ml de una disolución 0,25 M en ISOPAR™ E). La mezcla resultante se deja agitar durante la noche para completar el envejecimiento del procatalizador.

Preparación de catalizador 1

10 A aproximadamente 109 kg de 0,20 M $MgCl_2$ se añade una suspensión espesa de 7,76 kg de disolución de EADC (15% en peso en heptanos), seguido de agitación durante 8 horas. Después, se añade una mezcla de $TiCl_4/VOCl_3$ (85 ml y 146 ml, respectivamente), seguido de una disolución de $Zr(TMHD)_4$ (0,320 kg de una disolución de 0,30 M en Isopar E). Estas dos adiciones son realizadas secuencialmente separadas una de la otra por 1 hora. La premezcla de catalizador resultante es envejecida con agitación durante 8 h adicionales antes de su uso.

Cada uno de los catalizadores preparados anteriormente en la presente memoria es usado después para preparar composiciones de polietileno como se ha descrito a continuación.

15 **Producción de composiciones de polietileno de la invención Ejemplos 1 y 2 (Comp. PE Inv. Ej. 1 y Comp. PE Inv. Ej. 2) y ejemplos comparativos de composición de polietileno A y B (Comp. PE Ej. Comp. A y Comp. PE Ej. Comp. B)**

20 Todas las materias primas (etileno, 1-hexeno, 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico con el nombre comercial ISOPAR E, que está disponible comercialmente en ExxonMobil Corporation) son purificadas con cribas moleculares antes de la introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno es suministrado en cilindros presurizados como un grado de alta pureza y no es purificado en forma adicional. La corriente de alimentación del monómero del reactor (etileno) es presurizada a través de un compresor mecánico a una presión que está por encima de la presión de reacción, por ej., 5,17 MPa. La alimentación de disolvente y comonómero (1-octeno o 1-hexeno) es presurizada a través de una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión que está por encima de la presión de reacción, por ej., 5,17 MPa. Los componentes individuales del catalizador son diluidos manualmente por partidas a las concentraciones de componente especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y presurizadas a una presión que está por encima de la presión de reacción, por ej., 5,17 MPa. Todos los flujos de alimentación de reacción son medidos con medidores de flujo másico y controlados independientemente con sistemas de control de válvula automatizados por ordenador.

30 El reactor de polimerización en disolución continua consiste en un circuito líquido completo, no adiabático, isotérmico, circulante. Es posible el control independiente de todas las alimentaciones de disolventes frescos, monómeros, comonómeros, hidrógeno y componentes catalíticos. La alimentación combinada de disolvente, monómero, comonómero e hidrógeno es controlada a cualquiera temperatura entre 5 °C y 50 °C y típicamente 40 °C haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La nueva alimentación de comonómero al reactor de polimerización es alineada para añadir comonómero al disolvente de reciclado. La alimentación fresca total al reactor de polimerización es inyectada en el reactor en dos ubicaciones aproximadamente con volúmenes iguales de reactor entre cada ubicación de inyección. La alimentación fresca es controla típicamente con cada inyector recibiendo la mitad del flujo de masa total de alimentación fresca. Los componentes del catalizador son inyectados en el reactor de polimerización a través de un dispositivo de entrada de inyección especialmente diseñado y son combinados en una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de la inyección en el reactor. El componente cocatalizador es alimentado en base a las relaciones molares especificadas calculadas con respecto al componente procatalizador. Inmediatamente después de cada nueva ubicación de inyección (ya sea alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación son mezcladas con el contenido del reactor de polimerización circulante con elementos de mezcla estáticos de Kenics. Los contenidos del reactor son circulados continuamente a través de intercambiadores de calor responsables de eliminar gran parte del calor de reacción y con la temperatura del lado del refrigerante responsable de mantener un entorno de reacción isotérmica a la temperatura especificada. La circulación alrededor del circuito del reactor es proporcionada por una bomba de tornillo. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) sale del circuito del reactor y entra en una zona en la que es puesto en contacto con un agente de desactivación y eliminación de ácido (típicamente estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para detener la reacción y eliminar el cloruro de hidrógeno. Además, pueden ser añadidos diversos aditivos como antioxidantes en este punto. Después, la corriente pasa a través de otro conjunto de elementos de mezcla estáticos de Kenics para dispersar uniformemente la mezcla del catalizador y los aditivos.

55 Después de la adición de aditivos, el efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalíticos y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para elevar la temperatura de la corriente en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de ebullición inferior. Después, la corriente pasa a través de una válvula de control de bajada de presión (responsable de mantener la presión del reactor en un objetivo específico). Después, la corriente entra en un sistema de separación y desvolatilización de dos etapas en el que el polímero es eliminado del solvente, hidrógeno y el monómero y el comonómero sin reaccionar. Las impurezas son eliminadas de la corriente reciclada antes de ingresar nuevamente al

reactor. El polímero fundido separado y desvolatilizado es bombeado a través de una matriz especialmente diseñada para granulación bajo el agua, es cortado en gránulos sólidos uniformes, es secado y transferido a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, los gránulos de polímero sólido son transferidos a dispositivos de almacenamiento.

- 5 Las porciones eliminadas en la etapa de desvolatilización pueden ser recicladas o destruidas. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente es reciclado nuevamente al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. El disolvente reciclado aún puede tener comonomero sin reaccionar que está fortificado con comonomero nuevo antes de volver a ingresar al reactor. El solvente reciclado aún puede tener cierta cantidad de hidrógeno que después es fortificada con hidrógeno fresco.
- 10 Las Tablas 1 - 3 sintetizan las condiciones de polimerización para las composiciones de polietileno de la invención 1 y 2 y las composiciones de polietileno comparativas A y B. Los aditivos usados en estas polimerizaciones son 400 ppm de estearato de calcio, 500 ppm de DHT-4a, 1000 ppm de IRGAFOS 168 (que es tris (2,4 di-terc-butilfenil)fosfito), 250 ppm de IRGANOX 1076 (que es octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) y 200 ppm de IRGANOX 1010 (que es tetrakis(metileno) (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato)). DHT-4a es una hidrotalcita sintética disponible comercialmente de Kisuma Chemicals BV. IRGAFOS 168, IRGANOX 1076 e IRGANOX 1010 están disponibles comercialmente de BASF.
- 15

Las Tablas 4 y 5 proporcionan propiedades seleccionadas y residuos de catalizador de metal de las composiciones de polietileno de la invención y comparativas. (conversión para las tablas: 1 mil = 25,4 μm y 1 lb = 435,6 g)

Tabla 1

ALIMENTACIONES DE REACTOR	Comp. PE		PE Inv.		Comp. PE		PE Inv.	
	Ej. Comp.A	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. B	Ej. Comp. B	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 2
Temperatura de alimentación del reactor primario (°C)	15	40	40	40	40	40	40	40
Flujo total de disolvente del reactor primario (lb/h)	1387	1387	1387	1948	1420	1420	1948	1948
Reactor primario Flujo de etileno fresco (lb/h)	365	365	365	375	373	373	375	375
Flujo total de etileno del reactor primario (lb/h)	376	376	376	390	384	384	390	390
Tipo de comonomero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno
Flujo de comonomero fresco del reactor primario (lb/h)	52	45	45	41	43	43	41	41
Flujo de comonomero total del reactor primario (lb/h)	234	207	207	210	201	201	210	210
Relación del disolvente primario de alimentación del reactor/etileno	3.80	3.80	3.80	5.19	3.81	3.81	5.19	5.19
Flujo de hidrógeno fresco del reactor primario (sccm)	4608	4206	4206	5096	2805	2805	5096	5096
% molar de hidrógeno del reactor primario	0,188	0,172	0,172	0,200	0,112	0,112	0,200	0,200

Tabla 2

CONDICIONES DE REACCION	Comp. PE		PE Inv.		Comp. PE		PE Inv.	
	Ej. Comp.A	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. B	Ej. Comp. B	Ej. Comp. B	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 2
Temperatura de control del reactor primario (°C)	190	180	180	175	188	188	175	175
Presión del reactor primario (Psig)	725	725	725	725	725	725	725	725
Salida del reactor primario FTnIR [C2] (g/L)	8,6	8,6	8,6	8,1	8,6	8,6	8,1	8,1
Viscosidad del reactor primario log ₁₀ (log (cP))	2,86	2,93	2,93	2,29	2,83	2,83	2,29	2,29
Concentración de polímero del reactor primario (% en peso)	23,0	22,6	22,6	17,2	22,4	22,4	17,2	17,2
Coefficiente de transferencia de calor del intercambiador del reactor primario (BTU/(hr ft ² ° F))	38	32	32	33	29	29	33	33
Tiempo de residencia del polímero del reactor primario (h)	0,11	0,11	0,11	0,08	0,11	0,11	0,08	0,08
Conversión global de etileno por ventilación (% en peso)	93,4	93,4	93,4	92,0	93,4	93,4	92,0	92,0

Tabla 3

CATALIZADOR	Comp. PE Ej. Comp. A	PE Inv. Ej. Comp. 1	Comp. PE Ej. Comp. B	PE Inv. Ej. Comp. 2
Catalizador de Reactor Primario	Catalizador A	Catalizador 1	Catalizador A	Catalizador 1
Flujo del catalizador del reactor primario (lb/hr)	1,80	1,32	1,14	1,02
Concentración del catalizador del reactor primario (ppm)	500	258	500	258
Eficiencia del catalizador del reactor primario (M lbs Poli/lb Zr)	0,45	1,17	0,71	1,52
Peso molecular del metal del catalizador del reactor primario (g/mol)	47,9	47,9	47,9	47,9
Relación molar del cocatalizador-1 del reactor primario	4,0	10,0	4,0	10,0
Reactor primario tipo cocatalizador-1	TE*	TE	TE	TE
Flujo del cocatalizador-1 del reactor primario (lb/h)	2,14	2,03	1,36	1,57
Concentración del cocatalizador-1 del reactor primario (ppm)	4000	4000	4000	4000

* TEA es tri-etil-aluminio.

Tabla 4

	I ₂ , g/10 min	Densidad, g/cm ³	I ₁₀ /I ₂	Mw/Mn
Comp. PE Ej. Comp. A	2,16	0,9168	7,32	3,49
Comp. PE Ej. Comp. B	2,34	0,9181	7,54	3,82
PE Inv. Ej. Comp. 2	2,91	0,9181	6,96	2,94
PE Inv. Ej. Comp. 1	2,15	0,9164	6,97	3,00

Tabla 5*

Ejemplo	Al, ppm	Mg, ppm	Ti, ppm	V, ppm	Hf, ppb	Zr, ppm	Cl, ppm
Comp. PE Ej. Comp. A	53 ± 2	110 ± 10	1,9 ± 0,2	ND a 0,01	ND a 0,05	ND a 0,5	39 ± 2
Comp. PE Ej. Comp. B	51 ± 2	100 ± 10	1,4 ± 0,2	ND a 0,01	ND a 0,05	ND a 0,5	47 ± 2
PE Inv. Ej. Comp. 1	53 ± 2	110 ± 10	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,2	ND a 0,05	0,7 ± 0,1	45 ± 2
PE Inv. Ej. Comp. 2	62 ± 3	130 ± 10	0,3 ± 0,1	1,06 ± 0,05	ND a 30	0,70 ± 0,07	39 ± 2

* Niobio (Nb) (5 ppm), tantalio (Ta) (50 ppb), cromo (Cr) (0,5 ppm), molibdeno (Mo) (50 ppb) y tungsteno (W) (5ppm) no son detectados en ninguno de los ejemplos en sus respectivos límites de detección, como es indicado entre paréntesis después de cada elemento.

Producción de películas monocapa (primer conjunto)

5 Todas las películas son fabricadas en una línea de extrusión de colada Egan-Davis Standard de 5 capas con las condiciones mostradas en la siguiente tabla. Las películas monocapa de la invención 2-1 y 2-2 son producidas usando la composición inventiva de polietileno 2. La película inventiva monocapa 2-1 tiene un espesor de 20,32 µm y la película monocapa de la invención 2-2 tiene un espesor de 12,7 µm. Las películas monocapa comparativas A1 y A2 son producidas usando la composición de polietileno comparativa A. La película monocapa comparativa A1 tiene un espesor de 20,32 µm y la película monocapa comparativa A2 tiene un espesor de 12,7 µm. Las Tablas 6-8 proporcionan los detalles de producción de película y las propiedades físicas seleccionadas de las películas monocapa.

Tabla 6: Condiciones de funcionamiento en línea de colada para películas monocapa

Composición PE	Película Monocapa	Temperatura de Fusión [° C]		Velocidad Ext. [RPM]		Tasa [lb/hr]	Presión Ext. Más Alta [MPa]
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.		
Comp. PE Ej. Comp. A	Comp. A1 (0,8 mil)	269,44	288,89	26	63	409	17,45
Comp. PE Ej. Comp. A	Comp. A2 (0,5 mil)	269,44	288,89	26	63	393	16,68
PE Inv. Ej. Comp. 2	Inv. 2-1 (0,8 mil)	258,33	282,22	26	63	333	17,38
PE Inv. Ej. Comp. 2	Inv. 2-2 (0,5 mil)	254,44	282,78	26	63	401	17,47

Tabla 7: Propiedades de película colada monocapa a 0,8 mil.

Película Monocapa	Espesor de Película (mil)	Estiramiento Máximo (%)	Punción en Palé (lb)
Comp. A1	0,8	268	9,0
Inv. 2-1	0,8	319	9,0

15

Tabla 8: Propiedades de película colada monocapa a 0,5 mil.

Película Monocapa	Espesor de Película (mil)	Estiramiento Máximo (%)	Punción en Palé (lb)
Comp. A2	0,5	208	8,0
Inv. 2-2	0,5	248	8,5

Producción de películas multicapa

5 Son fabricadas películas de cinco capas (A/B/C/D/E) en una línea de extrusión de colada Egan-Davis Standard de 5 capas con un calibre total diana de 20,32 µm y en el que cada capa equivale a 20% del espesor total. Las condiciones de procesamiento para cada resina son mostradas en la Tabla 9. La Película Multicapa Comparativa A es fabricada usando 3 capas centrales fabricadas de Composición de Polietileno Comparativa A. La Película Multicapa Comparativa B es fabricada usando 3 capas centrales fabricadas de la Composición de Polietileno Comparativa B. La Película Multicapa de la Invención 1 es fabricada usando 3 capas centrales fabricadas de la Composición de Polietileno de la Invención 1. La Película Multicapa de la Invención 2 es fabricada usando 3 capas centrales fabricadas de la Composición de Polietileno de la Invención 2.

Tabla 9: Condiciones de funcionamiento en línea de colada para películas multicapa

	Temperatura de Fusión [° C]		Velocidad Ext. [RPM]		Tasa [lb/h]	Presión Ext. Más Alta [MPa]
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.		
Película Multicapa Comparativa A	267,78	283,89	24	59	391	16,43
Película Multicapa de la Invención 2	272,78	282,78	25	60	391	15,55
Película Multicapa Comparativa B	266,22	280,55	24	60	387	16,37
Película Multicapa de la Invención 1	271,67	284,44	24	59	411	17,53

15 La Tabla 10 proporciona las composiciones de capa para cada una de las películas multicapa. Cada película multicapa comprende una capa de liberación fabricada con DOWLEX 2247G, una resina de polietileno disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, que tiene un I₂ de 2,3 g/10 min y una densidad de 0,917 g/cc. Cada película multicapa comprende una capa adhesiva fabricada con ATTANE 4404G, una resina de polietileno disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, que tiene un I₂ de 4,0 g/10 min y una densidad de 0.904 g/cc. La Tabla 11 proporciona propiedades físicas seleccionadas de las películas multicapa.

Tabla 10

	Liberación	Capa Central				Adhesivo
	Resina Capa A	Resina Capa B	Resina Capa C	Resina Capa D	Resina Capa E	
Película Multicapa Comparativa A	DOWLEX 2247G	Comp. PE Composición A	Comp. PE Composición A	Comp. PE Composición A	ATTANE 4404G	
Película Multicapa de la Invención 2	DOWLEX 2247G	PE Inv. Composición 2	PE Inv. Composición 2	PE Inv. Composición 2	ATTANE 4404G	
Película Multicapa Comparativa B	DOWLEX 2247G	Comp. PE Composición B	Comp. PE Composición B	Comp. PE Composición B	ATTANE 4404G	
Película Multicapa de la Invención 1	DOWLEX 2247G	PE Inv. Composición 1	PE Inv. Composición 1	PE Inv. Composición 1	ATTANE 4404G	

Tabla 11

	Película Comp. A	Multicapa	Película Inv. 2	Multicapa	Película Comp. B	Multicapa	Película Inv. 1	Multicapa
Estiramiento Máximo (%)	310		328		307		322	
Punción en Palé (libras)	8,0		10,5		9,0		9,5	

Producción de películas monocapa (segundo conjunto)

Es producido un segundo conjunto de películas usando la Composición de Polietileno de la Invención 2 aproximadamente diez meses después de la producción del primer conjunto de películas discutido anteriormente. Todas estas películas son fabricadas en una línea de extrusión de colada Egan-Davis Standard de 5 capas con las condiciones mostradas en la siguiente tabla. La Película Monocapa de la Invención 2-3 es producida usando la Composición de Polietileno de la Invención 2. La Película Monocapa de la Invención 2-3 tiene un espesor de 20,32 µm. La Película Monocapa Comparativa C1 es producida usando la Composición de Polietileno Comparativa C. La Composición de Polietileno Comparativa C es Resina de Polietileno Lineal de Baja Densidad TUFLIN HS-7001 NT 7 Polietileno Lineal de Baja Densidad, una resina de polietileno disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, que tiene un I₂ de 3,2 g/10 min y una densidad de 0,9178 g/cc. La Película Monocapa Comparativa C1 tiene un espesor de 20,32 µm. También es fabricada una mezcla de Composición de Polietileno de la Invención 1 65%/Ejemplo Comparativo C 35% y también una mezcla de Composición de Polietileno de la Invención 1 35%/Ejemplo Comparativo C 65% con un espesor de 20,32 µm. Cada formulación fue compuesta en un mezclador gravimétrico MAGUIRE.

Las Tablas 12-13 proporcionan los detalles de producción de película y las propiedades físicas seleccionadas de las películas monocapa. La Tabla 13 demuestra que la mezcla de la Composición de Polietileno de la Invención con un Polietileno Lineal de Baja Densidad con mayor capacidad de estiramiento pero menor punción que la Composición de Polietileno de la Invención permite alterar el equilibrio de la capacidad de estiramiento y la punción. Dependiendo del equilibrio deseado de capacidad de estiramiento y punción, el % de la Composición de Polietileno de la Invención puede ser alterada como es mostrado en la Tabla 13.

Las diferencias en las propiedades de las películas pueden mostrar cierta variabilidad de un ensayo a otro, dado que las condiciones de fabricación pueden tener un impacto en el rendimiento. Por lo tanto, el mejor enfoque para evaluar las resinas es comparar el rendimiento de las películas fabricadas durante el mismo ensayo usando condiciones similares. La línea de colada, en la que son fabricadas las películas, es actualizada después de que se reuniera el primer conjunto de datos de la película (Producción de Película Monocapa (Primer Conjunto)). La actualización incluye el cambio del sistema de enrollador que aplica tensión a la película después de colarla en el rodillo de enfriamiento. Los nuevos enrolladores son de Webex Inc. y permiten hasta 365,77 m/min, mientras que el enrollador usado en el primer conjunto de películas solo es capaz de alcanzar hasta 274,32 m/min. Las actualizaciones incluyen además una nueva matriz (que incluye un diseño de matriz diferente al usado para preparar el primer conjunto de películas) que también puede afectar las propiedades de la película.

Tabla 12: Condiciones de funcionamiento en línea de colada para películas monocapa (segundo conjunto)

Composición PE	Película Monocapa	Temperatura de Fusión [° C]		Velocidad Ext. [RPM]		Tasa [lb/h]	Presión Ext. Más Alta MPa]
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.		
PE Inv. Ej. Comp. 2	Inv. 2-3 (0,8 mil)	269,44	282,22	28	68	449	14,62
Comp. PE Ej. Comp. C	Comp. C1 (0,8 mil)	267,22	281,11	25	62	428	12,90
PE Inv. Ej. Comp. 1 65%/Ej. Comp. C 35%	Mezcla Inv. 1-1 (0,8 mil)	267,78	281,11	26	63	433	13,83
PE Inv. Ej. Comp. 1 35%/Ej. Comp. C 65%	Mezcla Inv. 1-2 (0,8 mil)	267,78	281,11	26	63	445	12,93

Tabla 13: Propiedades de la película colada monocapa a 0,8 mil.

Película Monocapa	Espesor de Película (mil)	Estiramiento Máximo (%)	Punción en Palé (lb)
Inv. 2-3	0,8	341	13
Comp. B	0,8	384	9,75
PE Inv. Ej. Comp. 2 65%/Ej. Comp. B 35%	0,8	362	11,5
PE Inv. Ej. Comp. 2 35%/ Ej. Comp. B 65%	0,8	372	10,5

Procedimientos de prueba

- 5 Los pesos moleculares promedio en número y en peso (M_n y M_w , respectivamente) y la distribución de peso molecular (M_w/M_n) de los polímeros son determinados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). El sistema cromatográfico consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Modelo PL-220 de Polymer Laboratories con un refractómetro incluido. La recopilación de datos es lograda usando el software GPC One PolymerChAR (Valencia, España) y la interfaz de recopilación. El sistema está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories.
- 10 Los compartimentos de columna y carrusel funcionan a 140 °C. Las columnas usadas son 3 columnas de 10 micras PL Gel Mixed B y una columna de guarda de 10 micras. El disolvente usado es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras son preparadas a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de muestras contienen 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente están rociadas con nitrógeno. Las muestras son agitadas durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado es de 200 μ l y el caudal es de 1,0 ml/min. La calibración del conjunto de columnas GPC es realizada con un
- 15 mínimo de 20 estándares de poliestireno MWD estrechos con pesos moleculares que oscilan de 580 a 8.400.000 g/mol, adquiridos en Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido) con concentraciones individuales de 0,5 mg/ml y 0,25 mg/ml para pesos moleculares mayores que 500.000. La reducción de datos es realizada con el software GPC One PolymerChAR. Los pesos moleculares de pico estándar de poliestireno son convertidos en pesos moleculares de polietileno usando el procedimiento desvelado en Williams, T. and Ward, I.M., "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 6, 621 (1968):

$$M_{\text{polietileno}} = A(M_{\text{poliestireno}})^B$$

- 25 en el que M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Un ajuste polinomial de tercer orden es usado para la calibración de logMW equivalente de polietileno como una función del volumen de elución. Durante el análisis de muestras y calibrantes individuales, es usado un marcador de caudal (decano) para corregir las diferencias menores (<1%) de caudal. Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno son realizados usando la versión de software GPC One PolymerChAR.

Procedimiento de activación de neutrones para metales

- 30 Son preparados dos conjuntos de muestras duplicadas transfiriendo aproximadamente 3,5 gramos de los gránulos a viales de polietileno de 7,39 ml previamente limpiados. Los estándares son preparados para cada metal probado a partir de sus soluciones estándar trazables NIST (Certi. de pureza de SPEX) en viales de polietileno de 7,39 ml. Son diluidos usando agua pura milli-Q a 6 ml y los viales son sellados con calor. Las muestras y estándares son analizados para estos elementos, usando un reactor nuclear Mark I TRIGA. Las reacciones y condiciones experimentales usadas
- 35 para estos elementos son sintetizadas en la tabla a continuación. Las muestras son transferidas a viales no irradiados antes de realizar la espectroscopía gamma. Las concentraciones elementales son calculadas usando el software CANBERRA y técnica comparativa estándar. ND significa No Detectado en el límite de detección citado del sistema de medición NAA. La Tabla 12 proporciona parámetros de medición para la determinación de metales.

Tabla 14: Reacciones y condiciones experimentales usadas para elementos durante NAA

Elementos	Reacción Nuclear	Isótopo	Vida Media	Potencia del Reactor	Tiempo de Irradiación	Tiempo de Espera	Tiempo de Recuento	Energía gamma, D
Al	$^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$	^{28}Al	2,24 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	1778,5
Cl	$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$	^{38}Cl	37,2 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	1642,5, 2166,5
Cr	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	^{51}Cr	27,7 d	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	320
Hf	$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$	^{181}Hf	42,4 d	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	133, 482
Mg	$^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$	^{27}Mg	9,46 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	843,8, 1014
Mo	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	^{99}Mo	66,0 h	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	181, 739,7, 141
Nb	$^{93}\text{Nb}(n,\gamma)^{94m}\text{Nb}$	^{94m}Nb	6,26 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	871
Ta	$^{181}\text{Ta}(n,\gamma)^{182}\text{Ta}$	^{182}Ta	114,4 d	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	1121, 1222
Ti	$^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti}$	^{51}Ti	5,76m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	320
W	$^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$	^{187}W	23,7 h	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	135, 481
V	$^{51}\text{V}(n,\gamma)^{52}\text{V}$	^{52}V	3,75 m	250 kW	2 m	4 m	4,5 min	1434
Zr	$^{96}\text{Zr}(n,\gamma)^{97}\text{Zr}$	^{97}Zr	16,91 h	250 kW	90 m	5 h	1,6 h	743,4

Estiramiento máximo

5 El estiramiento máximo es probado en un Sistema de Prueba de Película Highlight de Highlight Industries. El rollo de película es colocado en la sección de desenrollado de la máquina y la película es pasada a través de un conjunto de rodillos. La película es desenrollada con fuerza creciente hasta que alcanza su punto de estiramiento máximo. Las celdas de carga miden la cantidad de fuerza aplicada y es realizado un cálculo para determinar la cantidad de estiramiento presente en la película, medida en porcentaje.

Punción en palé:

10 En esta prueba es usado un procedimiento de escalera de Bruceton para determinar la fuerza máxima de carga a la que puede ser pasada la película sobre una sonda de prueba durante tres envolturas sin fallos. La sonda de prueba es insertada en el banco de prueba a la distancia de protrusión deseada. La película es colocada de manera que la sonda de prueba esté alineada con el centro de la película. La película es unida al banco de pruebas y se inicia el embalador. Una vez que el embalador alcanza 200% de preestiramiento, se permite que la película pase sobre la sonda durante un máximo de tres envolturas. Cualquier rotura de la película durante cualquiera de las envolturas es considerada un fallo en esa configuración de fuerza de carga. Dependiendo del rendimiento de la película en la configuración de carga (es decir, aprobada o fallida), la fuerza de carga es ajustada hacia arriba o hacia abajo, y la prueba es repetida en la nueva configuración de carga. Esto continúa hasta que es hallada la fuerza máxima a la que no se producen fallos. La Tabla 15 proporciona el equipo y la configuración usados en este procedimiento.

Tabla 15

Equipo:	Embaladora de Prueba de Película Lantech SHC
Preestiramiento:	200%
Velocidad de placa giratoria	9 rpm
Fuerza a cargar (F2)	Variable
Tipo de sonda	4" por 4" varilla roma
Distancia de protrusión de la sonda	30,48 cm

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una película colada multicapa en la que al menos una capa comprende una composición de polietileno que comprende el producto de reacción de etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de alfa-olefina en presencia de una composición catalítica que comprende un procatalizador multimetálico mediante polimerización en disolución; en la dicha composición de polietileno se caracteriza por una o más de las siguientes propiedades:
- (a) un índice de fusión, I_2 , medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (2,16 kg a 190 °C), de 2,5 a 5 g/10 min;
 - (b) densidad (medida de acuerdo con la norma ASTM D792) de 0,910 a 0,935 g/cm³;
 - (c) una relación de flujo de fusión, I_{10}/I_2 , en la que I_{10} es medido de acuerdo con la norma ASTM D1238 (10 kg a 190 °C) de 6 a 7,4; y
- 10 (d) distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2,5 a 3,5; y en la que cuando dicha composición de polietileno es formada en la película multicapa con un espesor de 20,3 μm a 20,32 μm de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente memoria, dicha película se caracteriza con:
- (a) estiramiento final mayor que 320% medido como se ha descrito en la presente memoria; y
 - (b) punción en palé mayor que 4,082 kg medida como se ha descrito en la presente memoria.
- 15 **2.** La película colada multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de polietileno se caracteriza porque comprende un catalizador de metal residual mayor o igual que 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metálicos por un millón de partes de polímero de polietileno, en la que tales metales son seleccionados del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno y sus combinaciones, y en la que cada uno de dichos metales residuales está presente en al menos 0,2 ppm.

20