

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 002**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/685** (2006.01)

**C08F 4/638** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2012 PCT/US2012/039140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12166469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2012 E 12726961 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2714753**

54 Título: **Procatalizadores Ziegler-Natta multimetálicos y catalizadores preparados a partir de los mismos para polimerizaciones de olefinas**

30 Prioridad:

**01.06.2011 US 201161491924 P**

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

**18.04.2017**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
P.O. Box 1967  
Midland, MI 48641-1967, US**

72 Inventor/es:

**DESJARDINS, SYLVIE;  
DEMIRORS, MEHMET;  
DONKERS, ELLEN;  
FONTAINE, PHILIP P. y  
SERRAT, CRISTINA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 609 002 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**

Procatalizadores Ziegler-Natta multimetálicos y catalizadores preparados a partir de los mismos para polimerizaciones de olefinas

**Antecedentes****5 Campo de la invención**

La invención se refiere a catalizadores Ziegler-Natta útiles para las polimerizaciones de olefinas. Más particularmente, se refiere a catalizadores Ziegler-Natta multimetálicos que muestran eficacia y propiedades mejoradas en la producción de polímeros basados en etileno, en particular, polímeros de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

**10 Antecedentes de la técnica**

Actualmente, la demanda de polietileno a nivel mundial excede las 80 millones de toneladas métricas al año. Debido a que aún existe la necesidad de diferenciación significativa y continuada de productos poliméricos en el negocio del polietileno, los investigadores han dedicado un gran esfuerzo en buscar alteraciones de procedimiento que puedan producir dichos productos nuevos. Un foco de atención implica explorar nuevos catalizadores.

15 Los catalizadores Ziegler-Natta se han usado durante muchos años para producir una variedad de polietilenos, que incluyen el LLDPE. Estos catalizadores incluyen generalmente un soporte de haluro de magnesio y uno o dos compuestos de metal de transición. Aunque eficaces, estos catalizadores suelen dar como resultado resinas de LLDPE con polidispersidad ancha y distribución de ramificaciones de cadena corta no deseada (SCBD, del inglés short chain branching distribución).

20 En la producción del LLDPE, el etileno se copolimeriza generalmente 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 cortas, y estas características le proporcionan una mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia al impacto y mayor resistencia a la perforación en comparación con el polietileno de baja densidad (LDPE). Estas propiedades mejoradas, a su vez, significa que se pueden moldear por soplado películas de menor espesor (calibre) y el producto presenta una mejorada resistencia al craqueo por tensión ambiental. El LLDPE se usa predominantemente en aplicaciones de películas debido a su tenacidad, flexibilidad y transparencia relativa. Los ejemplos de productos varían desde películas agrícolas, envoltorios protectores de alimentos, y envoltorios de burbujas, hasta películas multicapa y de material compuesto. Lamentablemente, el LLDPE en general tiende a ser algo más difícil de procesar que el LDPE y también puede ser menos resistente y/o presentar algunas propiedades ópticas menos deseables.

El documento de patente WO 2012/084920 se refiere a un precursor de catalizador para la copolimerización de alfa-olefinas y en particular etileno, en procedimientos a alta temperatura.

El documento de patente FR2672606 se refiere a un método para preparar un catalizador de tipo Ziegler-Natta, basado en compuestos de vanadio y titanio, soportado sobre partículas esféricas de cloruro de magnesio.

35 En vista de los inconvenientes anteriores en el desempeño de muchos polímeros de LLDPE conocidos, es deseable identificar el procedimiento y/o medios y métodos composicionales que se pueden emplear en producir polímeros de LLDPE nuevos diferenciados. Además, es deseable que estos medios y/o métodos nuevos ofrezcan avances en cuanto a procedimientos y productos tales como eficacia de catalizador mejorada, polidispersidad más estrecha, y SCBD más estrecha para una uniformidad mejorada de dichos productos.

**40 Compendio de la invención**

En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona el procedimiento según la reivindicación 1. En otro aspecto de la presente invención, se proporciona la composición de polietileno según la reivindicación 5.

Se proporciona un procedimiento para preparar un procatalizador trimetálico que comprende (a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburo o complejo del mismo y un haluro metálico o no metálico activo para formar un soporte de magnesio halogenado; b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio con un compuesto acondicionador que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y telurio bajo condiciones suficientes como para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado; (c) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio acondicionado y un compuesto que contiene, como un primer metal, titanio, para formar un compuesto de titanio soportado; (d) poner en contacto el compuesto de titanio soportado y un segundo metal y un tercer metal independientemente seleccionado del grupo que consiste en circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, y wolframio, siempre y cuando el segundo metal y el tercer metal no sean iguales; y también siempre y cuando la relación en moles del magnesio a una combinación del titanio y segundo y tercer metales varíe de 30:1 a 5:1; bajo condiciones suficientes como para formar un procatalizador multimetálico.

Se proporciona un procatalizador multimetálico obtenido según el procedimiento anterior descrito en la primera realización anterior.

Se proporciona un catalizador de polimerización multimetálico que comprende el producto de reacción del procatalizador multimetálico como se ha descrito anteriormente y un cocatalizador organometálico.

- 5 Se proporciona un polímero de polietileno preparado mediante un procedimiento en donde el etileno y opcionalmente uno o más comonómeros de olefina se polimerizan en presencia del catalizador de polimerización trimetálico, como se ha descrito anteriormente.

10 Se proporciona un polímero de LLDPE que tiene una polidispersidad menor que 3,50, opcionalmente una fracción de alta densidad menor que 25 por ciento en peso, y un peso molecular a una relación de contenido en comonómero (MWCCR, del inglés molecular weight at comonomer content ratio) en el intervalo de 0,75 a 1,1.

Se proporciona un polímero de LLDPE preparado mediante un procedimiento en donde la composición de procatalizador descrita anteriormente en la invención, se pone en contacto con un cocatalizador organometálico de tal modo que se forme un catalizador; etileno; y un comonómero de olefina; bajo condiciones de tal modo que se forme un polímero de LLDPE que tenga las propiedades anteriores.

- 15 Se proporciona un artículo preparado a partir de este polímero de LLDPE.

#### Descripción detallada de las realizaciones

20 Las composiciones catalíticas de la invención pueden definirse en la presente memoria por ser al menos trimetálicas, pero también pueden incluir más de tres metales de transición, y así puede definirse en una realización de forma más completa como multimetálicas. Estos tres, o más, metales de transición se seleccionan específicamente antes de producir el catalizador. Aunque es posible una amplia variedad de combinaciones, todos los catalizadores usados en la invención incluyen titanio como un elemento.

25 Las composiciones catalíticas pueden prepararse empezando primero con la preparación de un soporte basado en haluro de magnesio acondicionado. La preparación de un soporte basado en haluro de magnesio acondicionado comienza con la selección de un compuesto de organomagnesio o un complejo que incluye un compuesto de organomagnesio. Dicho compuesto o complejo es deseablemente soluble en un diluyente hidrocarbonado inerte. Las concentraciones de componentes son preferiblemente de tal modo que cuando se combina el haluro activo, tal como un haluro metálico o no metálico, con el complejo de magnesio, la suspensión resultante es de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 0,2 en moles (moles/litro) con respecto al magnesio. Los ejemplos de diluyentes orgánicos inertes adecuados incluyen gases licuados de etano, 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 tales como queroseno, naftas, y combinaciones de los mismos, especialmente cuando están libres de cualquier compuesto de olefina y otras impurezas, y especialmente aquellos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente  $-50^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $200^{\circ}\text{C}$ . También incluidos como diluyentes inertes adecuados están etilbenceno, cumeno, decalin y combinaciones de los mismos.

35 Los compuestos y complejos de organomagnesio incluyen alquilos y arilos de magnesio. Las fuentes preferidas de restos de magnesio pueden incluir los alquilos  $\text{C}_2\text{-C}_8$  de magnesio. Dicho compuesto o complejo de organomagnesio puede hacerse reaccionar con una fuente de haluro metálico o no metálico, tales como un cloruro, bromuro, yoduro, o fluoruro, con el fin de producir un compuesto de haluro de magnesio en condiciones adecuadas. Dichas condiciones puede incluir una temperatura que varía de  $-25^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ ; un intervalo de tiempo que varía de 1 a 12 horas, preferiblemente de 4 a 6 horas; o ambos. El resultado es un soporte basado en haluro de magnesio.

45 El soporte de haluro de magnesio después se hace reaccionar con 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 después se ponen en contacto bajo condiciones suficientes como para dar como resultado un soporte de haluro de magnesio acondicionado. Estas condiciones pueden incluir una temperatura que varía de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $35^{\circ}\text{C}$ ; un intervalo de tiempo que varía de 4 a 24 horas, preferiblemente de 6 a 12 horas. Sin desear estar limitados por ninguna teoría de mecanismo, se sugiere que este envejecimiento sirve para facilitar o mejorar la adsorción de metales adicionales sobre el soporte.

55 Una vez que el soporte acondicionado se haya preparado y envejecido adecuadamente, se pone en contacto con un compuesto de titanio. En ciertas realizaciones preferidas se pueden seleccionar haluros o alcóxidos de titanio, o combinaciones de los mismos. Las condiciones pueden incluir una temperatura en el intervalo de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $35^{\circ}\text{C}$ ; un intervalo de tiempo de 3 horas a 24 horas, preferiblemente 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.

Finalmente, dos metales adicionales, referidos por conveniencia en la presente memoria como “el segundo metal” y “el tercer metal”, también serán absorbidos sobre el soporte basado en magnesio. El “segundo metal” y el “tercer metal” se seleccionan independientemente de circonio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo), y wolframio (W). Estos metales pueden incorporarse en cualquiera de una variedad de maneras conocidas por los expertos en la técnica, pero generalmente el contacto entre el soporte de haluro basado en magnesio acondicionado que incluye titanio y los seleccionados segundo y tercer metales, en, p.ej., fase líquida tal como un disolvente hidrocarbonado apropiado, es adecuado para asegurar deposición de los metales adicionales para formar lo que puede ser referido ahora como el “procatalizador,” el cual es un procatalizador multimetálico.

El procatalizador multimetálico tiene una constitución de relación en moles que es específica y la cual se cree que es una importante característica para asegurar las propiedades del polímero deseadas, que pueden atribuirse al catalizador producido a partir del procatalizador. Específicamente, el procatalizador presenta deseablemente una relación en moles del magnesio a una combinación del titanio y el segundo y tercer metales que varía de 30:1 a 5:1; bajo condiciones suficientes como para formar un procatalizador multimetálico. Así, la relación global en moles de magnesio a titanio varía de 8:1 a 80:1.

Una vez formado el procatalizador, puede usarse para formar un catalizador final combinándolo con un cocatalizador que consiste en al menos un compuesto organometálico tales 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 similar. La formación del catalizador final a partir de la reacción del procatalizador y el cocatalizador organometálico puede llevarse a cabo *in situ*, o justo antes de entrar en el reactor de polimerización. Así, la combinación del cocatalizador y el procatalizador puede tener lugar en una amplia variedad de condiciones. Estas condiciones pueden incluir, por ejemplo, ponerlos en contacto bajo una atmósfera inerte tales como nitrógeno, argón u otro gas inerte a temperaturas en el intervalo de 0°C a 250°C, preferiblemente de 15°C a 200°C. En la preparación del producto de reacción catalítico, no es necesario separar los componentes solubles en hidrocarburo de los componentes insolubles en hidrocarburo. El tiempo de contacto entre el procatalizador y cocatalizador puede variar deseablemente, por ejemplo, de 0 a 240 segundos, preferiblemente de 5 a 120 segundos. Pueden emplearse diversas combinaciones de estas condiciones.

Una vez preparadas las composiciones catalíticas de la invención, estas son adecuadas para usar en polimerizaciones de olefina. En realizaciones particulares estas son polimerizaciones en suspensión (en donde el polímero no se disuelve en el vehículo) o en disolución (en donde la temperatura es lo suficientemente alta como para solubilizar el polímero en el vehículo), o similares, para preparar LLDPE. En general, esto puede llevarse a cabo normalmente en un medio de reacción, tales como una isoparafina u otros diluyentes hidrocarbonados alifáticos, poniéndose en contacto la olefina, o una combinación de olefinas, con el medio de reacción en presencia del catalizador seleccionado, preferiblemente como el catalizador único. Las condiciones pueden ser cualesquiera que sean adecuadas, y un regulador de peso molecular, frecuentemente hidrógeno, suele estar presente en el recipiente de reacción con el fin de suprimir la formación de polímeros de alto peso molecular no deseados.

Los polímeros pueden ser homopolímeros de alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, tales como etileno, propileno, o 4-metil-1-penteno, o pueden ser interpolímeros de etileno o propileno con al menos una o más alfa-olefinas y/o monómeros acetilénicamente insaturados C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> y/o diolefinas C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>. También pueden ser interpolímeros de etileno con al menos una de las alfa-olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> anteriores, diolefinas y/o monómeros acetilénicamente insaturados en combinación con otros monómeros insaturados. Los expertos en la técnica entenderán que los monómeros seleccionados son deseablemente aquellos que no destruyen los catalizadores Ziegler-Natta convencionales. Por ejemplo, en una realización 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  $\alpha$ -olefina superior similar, en base al total de monómeros en el copolímero final, puede polimerizarse exitosamente usando el procedimiento de la invención .

En el procedimiento de polimerización donde se emplea el producto de reacción catalítico previamente mencionado, la polimerización se realiza añadiendo una cantidad catalítica de la composición de catalizador de la invención al reactor de polimerización que contiene el monómero de  $\alpha$ -olefina seleccionado, o viceversa. El reactor de polimerización se mantiene a temperaturas en el intervalo de 150°C a 300°C, preferiblemente a temperaturas de polimerización en disolución, p.ej., de 150°C a 250°C, durante un tiempo de residencia, en ciertas realizaciones no limitativas, que varía de 5 minutos a 20 minutos. Pueden emplearse alternativamente tiempos de residencia más cortos o más largos. Es generalmente deseable llevar a cabo la polimerización en ausencia de humedad y oxígeno y en presencia de una cantidad catalítica del producto de reacción catalítico que está típicamente en el intervalo de 0,0001 a aproximadamente 0,01 miligramos-átomos de metal de transición por litro de diluyente. Se entiende, sin embargo, que la concentración de catalizador más ventajosa dependerá de las condiciones de polimerización tales como temperatura, presión, disolvente y la presencia de venenos de catalizador y que el intervalo anterior se proporciona únicamente con fines ilustrativos de una realización particular pero no limitativa.

Por ejemplo, las presiones pueden ser relativamente bajas, p.ej., de 1,0 a 20,7 MPa (de 150 a 3.000 psig), preferiblemente de 1,7 a 6,9 MPa (250 a 1.000 psig), lo más preferiblemente de 3,1 a 5,5 MPa (450 a 800 psig). Sin

embargo, la polimerización dentro del alcance de la invención puede tener lugar a presiones desde la atmosférica hasta presiones determinadas por las capacidades del equipo de polimerización.

Por lo general en el procedimiento de polimerización, se emplea un vehículo que puede ser un diluyente o disolvente orgánico inerte o una cantidad excesiva de monómero. Por lo general, se debe tener cuidado deseablemente en evitar la sobresaturación del disolvente con polímero. Si la saturación tiene lugar antes de que se agote el catalizador, puede no realizarse la total eficacia del catalizador. En realizaciones particulares, puede ser preferible que la cantidad de polímero en el vehículo no exceda el 30 por ciento, en base al peso total de la mezcla de reacción. También puede ser muy deseable remover los componentes de la polimerización, con el fin de obtener niveles deseados de control de temperatura, para mejorar la uniformidad de la polimerización a lo largo de la zona de polimerización. Por ejemplo, en el caso de reacciones relativamente más rápidas con catalizadores relativamente activos, pueden proporcionarse medios de reflujo de monómero y diluyente, si el diluyente está incluido, retirando por lo tanto un poco del calor de la reacción. En cualquier caso, deben proporcionarse medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización. Así, la polimerización puede llevarse a cabo de manera continua o de manera discontinua, tales como, por ejemplo, haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un tubo de reacción alargado el cual se pone en contacto externamente con un medio refrigerante adecuado para mantener la temperatura de reacción deseada, o haciendo pasar la mezcla de reacción a través de un reactor de sobreflujo en equilibrio o una serie del mismo.

Con el fin de mejorar la eficacia del catalizador en la polimerización de etileno, también puede ser deseable mantener una cierta concentración de etileno en los diluyentes para asegurar la estabilidad del reactor y, preferiblemente, optimizar la eficacia del catalizador. En algunas realizaciones esto puede incluir una relación de disolvente a etileno que varía de 1:2 a 1:8, preferiblemente de 1:3 a 1:5. Para lograr esto cuando se alimenta una cantidad excesiva de etileno al sistema, puede purgarse una parte del etileno.

Suele emplearse hidrógeno en la práctica de esta invención, para disminuir el peso molecular del polímero resultante. Para los fines de la invención, es beneficioso emplear hidrógeno en la mezcla de polimerización en concentraciones que varían preferiblemente de 0,001 a 1 mol por mol de monómero. Las grandes cantidades de hidrógeno dentro de este intervalo pueden ser útiles para producir generalmente polímero de menor peso molecular. Es generalmente conocido por los expertos en la técnica, que el hidrógeno puede añadirse al recipiente de polimerización con una corriente de monómero, o de forma separada, antes, durante o después de la adición del monómero al recipiente de polimerización. Sin embargo, en realizaciones preferidas es altamente deseable asegurar que el hidrógeno se introduce 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 recuperarse eficazmente de la mezcla de polimerización desviando monómero sin reaccionar y diluyente, donde éste se emplea. No se necesita retirar más impurezas. El polímero resultante puede contener pequeñas cantidades de residuos de catalizador, como se muestra en los ejemplos sucesivos y también posee una distribución de peso molecular relativamente estrecha. El polímero resultante después se puede tamizar en fundido. Después del procedimiento de fusión en la extrusora, la composición fundida se hace pasar a través de una o más tamices activos, colocados en serie de más de uno, teniendo cada tamiz activo un tamaño de retención en micrómetros de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  (de 2 a  $4 \times 10^{-5}$  m), y preferiblemente de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  (de 2 a  $3 \times 10^{-5}$  m), y lo más preferiblemente de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 70  $\mu\text{m}$  (de 2 a  $7 \times 10^{-6}$  m), a un flujo de masa de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 20  $\text{kg/s/m}^2$  (de 5 a aproximadamente 100  $\text{libras/hora/pulgada}^2$ ). Este tamizado en fundido posterior se describe en la patente de EE.UU. n° 6.485.662.

El polímero resultante se prepara de tal modo que tenga las propiedades que incluyen una polidispersidad menor que 3,50 y una MWCCR de 0,75 a 1.10. El polímero resultante puede tener opcionalmente una fracción de alta densidad menor que 25 por ciento en peso.

La composición de polietileno según la presente invención tiene una densidad en el intervalo de 0,900 a 0,960  $\text{g/cm}^3$ . Por ejemplo, la densidad puede ser desde un límite inferior de 0,919, 0,923, 0,928, o 0,936  $\text{g/cm}^3$  hasta un límite superior de 0,941, 0,947, 0,954, 0,959, o 0,960,  $\text{g/cm}^3$ .

La composición de polietileno según la presente invención tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) (medida según el método de GPC convencional) menor que 3,5. Por ejemplo, la distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) puede ser desde un límite inferior de 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, o 3,3 hasta un límite superior de 2,8, 3,0, 3,2, o 3,3. En un ejemplo no limitativo, la composición de polietileno puede tener una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,6 a 3,2.

La composición de polietileno según la presente invención tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 50 g/10 minutos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,1 a 50 g/10 minutos se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, el índice de fluidez ( $I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 0,1, 0,5, 0,8, 1, 2, 3, 5, 6, 7, o 8 g/10 minutos, hasta un límite superior de 0,5, 0,8, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, o 10 g/10 minutos. En un ejemplo no limitativo, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,2 a 20 g/10 minutos;

o como alternativa, la composición de polietileno puede tener un índice de fluidez ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,5 a 5 g/10 minutos.

La composición de polietileno según la presente invención tiene una relación de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) en el intervalo de 6 a 12. Todos los valores y subintervalos individuales de 6 a 12 se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la relación de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) puede ser desde un límite inferior de 6, 7, 8, 9, 10, o 11 hasta un límite superior de 7, 8, 9, 10, 11, o 12. Por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una relación de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) en el intervalo de 6 a 10; o como alternativa, la composición de polietileno puede tener una relación de fluidez ( $I_{10}/I_2$ ) en el intervalo de 6,5 a 8.

La composición de polietileno según la presente invención tiene un peso molecular ( $M_w$ ) en el intervalo de 50.000 a 300.000 daltons.

La composición de polietileno puede tener un peso molecular a una relación de densidad (MWCCR) en el intervalo de 0,75 a 1,10. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,75 a 1,10 se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una MWCCR en el intervalo de 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 1,0, o 1,05 a 0,80, 0,85, 0,90, 1,0, o 1,1. La composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica en el intervalo de 0,10 a 0,50 grupos vinilo por mil átomos de carbono presente en la cadena principal de la composición de polietileno. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,15 a 0,35 se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica menor que 0,20 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno; o como alternativa, la composición de polietileno puede tener una insaturación vinílica menor que 0,30 grupos vinilo por mil átomos de carbono presentes en la cadena principal de la composición de polietileno.

La composición de polietileno puede comprender menos de 20 por ciento en peso de unidades derivadas de uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina. Todos los valores y subintervalos individuales menores de 20 por ciento en peso se incluyen y describen 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -olefina.

Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina tienen típicamente no más de 20 átomos de carbono. Por ejemplo, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de  $\alpha$ -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno. El uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina puede, por ejemplo, seleccionarse del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno; o como alternativa, del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

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 se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno puede comprender al menos 88 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.

La composición de polietileno de la presente invención está sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, y preferiblemente, la composición de polietileno de la presente invención está libre de cualquier ramificación de cadena larga. Sustancialmente libre de cualquier ramificación de cadena larga, como se usa en la presente memoria, se refiere a la composición de polietileno preferiblemente sustituido con menos de aproximadamente 0,01 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales, y más preferiblemente, menos de aproximadamente 0,001 ramificación de cadena larga por 1.000 carbonos totales. Como alternativa, la composición de polietileno de la presente invención está libre de cualquier ramificación de cadena larga.

La composición de polietileno también puede comprender más de o igual a 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metálicos remanentes del catalizador de polimerización multimetálico por un millón de partes de la composición de polietileno, donde estos metales se seleccionan del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, y combinaciones de los mismos, en donde cada metal residual está presente en al menos 0,4 ppm, por ejemplo, en el intervalo de 0,4 a 5 ppm. Todos los valores y subintervalos individuales mayores que o iguales a 1 ppm se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno también puede comprender más de o igual a 2 partes en peso combinado de al menos tres residuos metálicos remanentes del catalizador de polimerización multimetálico por un millón de partes de composición de polietileno. Los al menos tres residuos metálicos remanentes del catalizador de polimerización multimetálico en la composición de polietileno de la invención se pueden medir por fluorescencia de rayos X (XRF, del inglés x-ray fluorescence), que se calibra en referencia a patrones. Los gránulos de resina de polímero se moldearon por compresión a temperatura elevada en placas con un espesor de aproximadamente 0,95 cm (¾ de pulgada) para la medición por rayos x en un método preferido. A concentraciones de metal muy bajas, tal como por debajo de 0,1 ppm, ICP-AES sería un método adecuado para determinar los residuos metálicos presentes en la composición de polietileno de la invención.

En una realización, la composición de polietileno según la presente invención puede tener 2 o más picos en una curva de temperatura de elución-cantidad eluida determinada por el método de fraccionamiento por elución mediante aumento continuo de temperatura a 30°C o más, en donde se excluye el pico de purga que es inferior a 30°C.

La composición de polietileno de la invención puede comprender además componentes adicionales tales como otros polímeros y/o aditivos. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, potenciadores del color, tintes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, auxiliares de procesamiento, estabilizantes UV, y combinaciones de los mismos. 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 se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la composición de polietileno de la invención puede comprender de 0 a 7 por ciento en peso combinado of 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 dichos 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, tales como Irgafos™ 168 e Irganox™ 1010, se pueden usar para proteger la composición de polietileno de la invención de la degradación térmica y/u oxidativa. Irganox™ 1010 es tetraquis (metilen (3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato) disponible de Ciba Geigy Inc. Irgafos™ 168 es tris (2,4 di-terc-butilfenil) fosfito disponible de Ciba Geigy Inc.

Puede emplearse cualquier reacción convencional de copolimerización de etileno para producir la composición de polietileno de la invención. Estas reacciones convencional de copolimerización de etileno incluyen, pero no se limitan a, procedimiento de polimerización en fase de suspensión, procedimiento de polimerización en fase de disolución, y combinaciones de los mismos usando uno o más reactores convencionales, p.ej., reactores de bucle, reactores de depósito agitado, reactores discontinuos en paralelo, serie, y/o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el reactor de polimerización puede comprender dos o más reactores en serie, paralelo, o combinaciones de los mismos. En una realización, el reactor de polimerización es un reactor.

Los polímeros así producidos 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 prepararse artículos que muestran una calidad global mejorada debido a la polidispersidad más estrecha y a la distribución de peso molecular más estrecha del polímero con respecto a la densidad. 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 por rotación. Las películas incluyen películas sopladas o por colada formadas por coextrusion o por laminación útiles como película retráctil, papel film, película estirable, película sellante, película orientada, envase de aperitivos, bolsas de alta resistencia, bolsas de la compra, envases para alimentos horneados o congelados, envases de uso médico, revestimientos industriales, aplicaciones de películas agrícolas, y membranas, por ejemplo, en aplicaciones de contacto con alimentos o de no contacto con alimentos. Las fibras incluyen operaciones de hilado en fundido, hilado en disolución y fibras sopladas en fundido para usar en forma tejida o no tejida para hacer filtros, tejidos para pañales, prendas de vestir de uso médico y geotextiles. Los articules extruidos incluyen tubos de uso médico, revestimientos de alambres y cables,

geomembranas y revestimientos de estanques. Los artículos moldeados incluyen construcciones unicapa o multicapa en forma de botellas, depósitos, artículos grandes profundos, envases rígidos para alimentos, y juguetes.

### Ejemplos

5 Se preparan dos muestras de los catalizadores de la invención usando los protocolos proporcionados a continuación (Ejemplos 1 y 2) y se preparan tres muestras de catalizadores que no son de la invención usando sus protocolos (Ejemplos comparativos A-C). Los cinco catalizadores se usan para preparar un polímero de LLDPE en una polimerización en disolución, y después el polímero de LLDPE se usa para preparar una película soplada. Se realizan ensayos, tanto en el polímero de LLDPE como en la película soplada, como se describe posteriormente en la presente memoria.

#### 10 Ejemplo 1

15 A 800 mL de  $MgCl_2$  (0,20 M en ISOPAR™ E) se añade  $(C_2H_5)AlCl_2$  (40 mL de una disolución de 1,0 M en hexano). (ISOPAR™ es un nombre comercial de ExxonMobil Chemical. ISOPAR™ E es un fluido isoparafínico transparente). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Las disoluciones de  $TiCl_4$  (16 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) y  $VOCl_3$  (32 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) se mezclan y después se añaden a la suspensión de magnesio/aluminio, seguido de una disolución de  $Zr(TMHD)_4$  (bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)circonio, 8 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche para completar el envejecimiento del procatalizador.

#### Ejemplo 2

20 A 800 mL de  $MgCl_2$  (0,20 M en ISOPAR™ E) se añade  $(C_2H_5)AlCl_2$  (24 mL de una disolución de 1,0 M en hexano). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Las disoluciones de  $TiCl_4$  (16 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) y  $VOCl_3$  (32 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) se mezclan y después se añaden a la suspensión de magnesio/aluminio, seguido de una disolución de  $Hf(TMHD)_4$  (bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)hafnio, 8 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche para completar el envejecimiento del procatalizador.

#### 25 Ejemplo comparativo A

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

#### Ejemplo comparativo B

35 A 800 mL de  $MgCl_2$  (0,20 M en ISOPAR™ E) se añade  $(C_2H_5)AlCl_2$  (32 mL de una disolución de 1,0 M en hexano). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Una disolución de  $TiCl_4$  (16 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) se añade después a la suspensión de magnesio/aluminio. La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche para completar el envejecimiento del procatalizador.

#### Ejemplo comparativo C

40 A 800 mililitros (mL) de  $MgCl_2$  (0,20 M en ISOPAR™ E) se añade  $(C_2H_5)AlCl_2$  (32 mL de una disolución de 1,0 M en hexano). La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Las disoluciones de cloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) (16 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) y  $VOCl_3$  (32 mL de una disolución de 0,25 M en ISOPAR™ E) se mezclan y después se añaden a la suspensión de magnesio/aluminio. La mezcla resultante se deja agitando durante toda la noche para completar el envejecimiento del procatalizador.

45 Cada uno de los catalizadores preparados anteriormente en la presente memoria se usa para preparar un polímero de LLDPE a través de un método típico de polimerización en disolución. En este método se introducen tres alimentaciones—etileno, hidrógeno, y octeno—a un caudal mostrado en la Tabla 1 a continuación, en una zona de polimerización mantenida a una temperatura de 185°C. Los tres caudales se ajustan con el fin de producir un copolímero con un  $I_2$  diana de 1,0 y una densidad de 0,920 g/cm<sup>3</sup>.

50 Como se muestra en la Tabla 1, tanto el Ejemplo 1 como el Ejemplo 2 muestran una eficacia del catalizador mejorada (EFF) cuando se compara con la de los ejemplos comparativos A y B. El Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 también muestran una polidispersidad significativamente más estrecha (PDI menos de 3,5, Tabla 1) en comparación con los ejemplos comparativos, y también menor peso molecular en una relación de densidad ( $M_w$  de la fracción de alta densidad a  $M_w$  de la fracción de baja densidad, Tabla 2).

Los pesos moleculares medios en peso y en número ( $M_n$  y  $M_w$ , respectivamente) y la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de los polímeros se determinan mediante cromatografía por permeación en gel (GPC). La columna y los compartimientos de carrusel se hacen funcionar a 140°C. Las columnas son 4 columnas PL Gel Mixed B de 10 micrómetros. El



disolvente es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan 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 son rociadas con nitrógeno. Las muestras se agitan durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección es de 100 µL y el caudal es 1,0 mL/min.

#### 5 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

Los pesos moleculares medios en número y en peso ( $M_n$  y  $M_w$ , respectivamente) y la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de los polímeros se determinan mediante cromatografía por permeación en gel (GPC). El sistema cromatográfico consiste en un cromatógrafo Modelo PL-210 de Polymer Laboratories o en un cromatógrafo de alta temperatura Modelo PL-220 de Polymer Laboratories. La recogida de datos se realiza mediante un software TriSEC de Viscotek (Houston, Tex.) versión 3 y un Data Manager DM400 de 4 canales de Viscotek. El sistema está provisto de un dispositivo desgasificante de disolvente en línea de Polymer Laboratories.

La columna y los compartimientos del carrusel se hacen funcionar a 140°C. Las columnas usadas son 4 columnas de PL Gel Mixed B de 10 micrómetros. El disolvente usado es 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se preparan 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 se rocían con nitrógeno. Las muestras se agitan durante 2 horas a 160°C. El volumen de inyección usado es de 100 µL y el caudal es de 1,0 mL/min. La calibración del juego de columna GPC se lleva a cabo con patrones de poliestireno de una MWD estrecha, con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000 g/mol, adquiridos en Polymer Laboratories (Shropshire, UK). La recogida de datos se realiza con un software Viscotek TriSEC. Los pesos moleculares del pico del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares del polietileno usando el método descrito en Williams, T., y Ward, I. M., "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions", J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 621 (1968):

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

en donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0. Se realizan cálculos del peso molecular equivalente de polietileno usando el software Viscotek TriSEC Versión 3.0.

#### Método CEF

El análisis de la distribución de comonomeros se realiza por fraccionamiento por cristalización de elución (CEF, del inglés Crystallization Elution Fractionation). El método incluye primero combinar orto-diclorobenceno (ODCB) con 600 ppm de antioxidante hidroxitolueno butilado (BHT) usado como disolvente. Las muestras se preparan usando un automuestreador a 160°C durante 2 horas con agitación a 4 mg/mL. El volumen de inyección es de 300 microlitros. El perfil de temperatura usado para el CEF es como sigue: cristalización a 3°C/min de 110°C a 30°C; equilibrio térmico a 30°C durante 5 minutos; y elución a 3°C/min de 30°C a 140°C. El caudal durante la cristalización es de 0,052 mL/min y durante la elución 0,50 mL/min. Los datos se recogen en un punto de datos/segundo.

Una columna CEF se llena con perlas de vidrio lavadas con ácido a 125 µm±6% s con un tubo inoxidable de 0,3175 cm (1/8 pulgada). El volumen de la columna es de 2,06 mL. Las calibraciones de temperatura de la columna se realizan usando una mezcla de polietileno lineal material de referencia estándar NIST 1475a (1,0 mg/mL) y Eicosane (2 mg/mL) en ODCB. La temperatura se calibra ajustando la velocidad de calentamiento de elución de tal modo que el polietileno lineal 1475a NIST tiene una temperatura pico de 101,0°C, y Eicosane tiene una temperatura pico de 30,0°C. La resolución de la columna CEF se calcula con una mezcla de polietileno lineal 1475a NIST (1,0 mg/ml) y hexacontano (≥97,0% de pureza, 1 mg/mL). Se logra una separación de línea de base de hexacontano y polietileno 1475a NIST. El área de hexacontano (de 35,0°C a 67,0°C) con respecto al área de NIST 1475a de 67,0°C a 110,0°C se determina que es 50:50, y la cantidad de la fracción soluble a menos de 35°C, es inferior a 1,8% en peso. La resolución de la columna es 6,0.

Resolución =  $\frac{\text{Temperatura pico de NIST1475a} - \text{Temperatura pico de hexacontano}}{\text{Anchura a media altura de NIST 1475a} + \text{Anchura a media altura de hexacontano}}$

Tabla 1

Ej.	Temp. R1 °C	Caudal A1/T1 g/h	Eff $\cdot 10^4$	$l_2$	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Alimentación C2 kg/h	Alimentación H2 mL/min	Alimentación C8 kg/h	$l_0/l_2$	CEF % HD	CEF MWCCR	PDI
Comp. A	185	10	0,49	1,01	0,9198	3,5	9,5	1,6	8,04	24,7	0,73	3,86
Comp. B	185	9,9	0,49	1,33	0,9210	3,5	0	1,30	9,15	12,5	0,50	4,17
Comp. C	185	10,0	1,13	0,97	0,9198	3,5	14	1,35	7,22	19,8	0,71	3,41
Ej. 1	185	10,1	1,10	1,04	0,9198	3,5	23,5	1,05	6,81	24,8	0,82	3,03
Ej. 2	185	10,5	0,99	0,96	0,9198	3,5	12,5	1,30	7,23	22,6	0,87	3,388
Índice de fluidez $l_2$ medido según ASTM D1238; dg/min (190°C, 2,16 kg)												
Índice de fluidez $l_0$ medido según ASTM D1238; dg/min (190°C, 10 kg)												
Relación de fluidez $l_0/l_2$ calculada a partir de los índices de fluidez $l_0$ e $l_2$												
Densidad medida según ASTM D792 Método B; g/cm <sup>3</sup>												
PDI = peso molecular medio en peso/peso molecular medio en número (Mw/Mn)												

**Cálculo de % HD:**

La fracción de alta densidad, el % HD se determina a partir de un diagrama de CEF, calculado como una fracción en peso (W) del polímero que se eluye entre temperaturas (T) de 93°C a 110°C:

$$\frac{\int_{93}^{110} W(T)dt}{\int_{25}^{110} W(T)dt} = \% HD$$

**5 Cálculo de MWCCR:**

El peso molecular a una relación de contenido en comonomero (MWCCR) se define como el  $M_w$  medio de una fracción de baja densidad (que se eluye de 60°C a 70°C en el gráfico de CEF para copolímeros con densidades mayores que 0,910 g/cm<sup>3</sup>, y que se eluye de 30°C a 60°C en el gráfico de CEF para copolímeros con densidades menores que 0,910 g/cm<sup>3</sup>) dividido por el  $M_w$  global del copolímero como se determina mediante GPC.

10 Para copolímeros con densidad mayor que 0,910 g/cm<sup>3</sup>:

$$\frac{M_w (60\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 70\text{ }^\circ\text{C})}{M_w (\text{ global } )} = \text{MWCCR}$$

Para copolímeros con densidad menor que 0,910 g/cm<sup>3</sup>:

$$\frac{M_w (30\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 60\text{ }^\circ\text{C})}{M_w (\text{ global } )} = \text{MWCCR}$$

15 Las muestras de las perlas de polímero de LLDPE preparadas para los ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos A-C se someten a análisis por activación de neutrones. Aproximadamente, 3,5 g del polímero se transfieren a viales de polietileno de 2 dram prelimpiados. Se preparan alícuotas estándar de Al, Mg, Ti, V, Hf y Zr a partir de sus disoluciones estándar (National Institute of Standards and Technology (NIST) disoluciones estándar trazables de SPEX CertiPrep Group) y también se colocan en viales de polietileno de 2 dram prelimpiados. Cada uno de los viales se diluye con agua pura milli-Q a 6 mL y se termosellan los viales. Las muestras y los patrones se analizan  
20 después siguiendo el procedimiento NAA standard, Global-SOP-01101.01 para los elementos dados, usando el reactor nuclear Mark I TRIGA™. (TRIGA™ es un nombre comercial de General Atomics).

25 Para el análisis de Al, Mg, Ti, Hf, Zr y V, las muestras se transfieren a viales no irradiados antes de realizar la espectroscopía gamma. Las reacciones y condiciones experimentales usadas para cada uno de los elementos son como se describe en la Tabla 2. Las concentraciones elementales se calculan usando un software CANBERRA™ (CANBERRA™ es un nombre comercial de Canberra, una compañía del grupo Areva) y técnica comparativa estándar, y los resultados se muestran en la Tabla 3. La corrección de interferencia se lleva a cabo para la interferencia de aluminio con magnesio usando el software CANBERRA™.

**TABLA 2**

Ej.	Al, ppm	Mg, ppm	Ti, ppm	V, ppm	Hf, ppm	Zr, ppm
Comp. A	9,2 ± 0,4	17 ± 1	2,1 ± 0,1	Nd @ 0,01	Nd @ 0,02	Nd @ 0,4
Comp. B	16,0 ± 0,8	35 ± 2	1,4 ± 0,1	0,04 ± 0,01	Nd @ 0,02	Nd @ 0,4
Comp. C	8,5 ± 0,4	20 ± 1	0,97 ± 0,05	1,37 ± 0,06	Nd @ 0,02	Nd @ 0,04
Ej. 1	10,4 ± 0,5	22 ± 1	0,88 ± 0,05	1,62 ± 0,07	0,038 ± 0,003	0,52 ± 0,05
Ej. 2	9,7 ± 0,4	26 ± 1	0,78 ± 0,03	2,02 ± 0,09	1,7 ± 0,2	Nd @ 0,4

30 Los polímeros producidos en los ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos A-C se procesan posteriormente mediante un procedimiento de extrusión de película soplada en una línea de película soplada de tres capas Collin. La línea de película soplada consiste en tres extrusoras de alimentación ranurada con husillos de filete único (25:30:25 mm). La relación longitud/diámetro para todos los husillos es de 25:1. La línea de película soplada tiene una boquilla de 60 mm con un sistema de enfriamiento por anillo de aire de doble labio. La boquilla tiene una abertura de boquilla de 2 mm. Las películas se soplan a una relación de soplado de 2,5 y a una altura de línea de congelamiento de 17,78 cm  
35 (7 pulgadas). El espesor de la película es de 0,05 milímetros (2 mil) y ancho de plano de las películas es aproximadamente 23,5 cm.

Los productos de este protocolo se etiquetan correspondientemente como ejemplos 3 y 4 y ejemplos comparativos D-F. Las películas después se sometieron a ensayo y los resultados se recogen en la Tabla 3.

**TABLA 3**

Ejemplo	Resistencia al impacto por dardo A (g)	Resistencia al desgarramiento MD (g)	Resistencia al desgarramiento CD (g)	Turbidez Total (%)	Brillo a 20° (%)	Brillo a 45° (%)
Comp. D	421	449	578	9,1	87,8	69,4
Comp. E	286	407	538	11,1	74,9	63,4
Comp. F	607	430	555	7,1	105,6	75,3
Ej. 3	571	446	558	6,5	115,6	78,6
Ej. 4	673	407	559	5,7	125,0	82,5

5 Resistencia al impacto por dardo A: por ASTM D1709, usando una cabeza de dardo de 3,68 cm (1,45 pulgadas), con caída de dardo desde una altura máxima de 66,04 cm (26 pulgadas).

Resistencia al desgarramiento MD y CD: Resistencia al desgarramiento Elmendorf, por ASTM D1922, en base a un dispositivo electrónico de ensayo de desgarramiento ProTear de Thwing-Albert.

Turbidez: por ASTM D1003; mediciones realizadas en un instrumento de turbidez Gard de BYD-Gardner Company.

Brillo a 20° y Brillo a 45°: por ASTM D2457.

10 La Tabla 3, muestra propiedades ópticas significativamente mejoradas, en particular el Brillo a 20° y el Brillo a 45°, obtenido con el catalizador trimetálico de los catalizadores de los ejemplos 3 y 4 de la invención, en comparación con catalizadores comparativos D-F mono- y bimetalicos. Esta mejora puede atribuirse a valores reducidos de polidispersidad y peso molecular de relación de densidad encontrados en los polímeros preparados con los catalizadores. El Ejemplo 4 también muestra una resistencia al impacto por dardo A mejorada, haciendo la  
 15 combinación de resistencia al impacto por dardo A y mejoras ópticas, al tiempo que se mantiene la resistencia al desgarramiento Elmendorf como una opción útil para algunas aplicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un procatalizador multimetalico, que comprende
- (a) hacer reaccionar un compuesto de organomagnesio soluble en hidrocarburo o complejo del mismo y un haluro metalico o no metalico activo para formar un soporte de magnesio halogenado;
- 5 (b) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio con un compuesto acondicionador que contiene un elemento seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y telurio en condiciones suficientes como para formar un soporte de haluro de magnesio acondicionado, incluyendo una temperatura que varia de 0°C a 50°C durante un intervalo de tiempo de 4 a 24 horas;
- 10 (c) poner en contacto el soporte de haluro de magnesio acondicionado y un compuesto que contiene, como un primer metal, titanio, para formar un compuesto de titanio soportado;
- (d) poner en contacto el compuesto de titanio soportado y un segundo metal y un tercer metal independientemente seleccionado del grupo que consiste en circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, y wolframio, siempre y cuando el segundo metal y el tercer metal no sean iguales; y tambien siempre y cuando la relacion en moles del magnesio a una combinacion del titanio y segundo y tercer metales varie de 30:1 a 5:1; en condiciones suficientes como para formar un procatalizador multimetalico
- 15
2. El procedimiento segun la reivindicacion 1, en donde el procatalizador multimetalico tiene una relacion en moles de magnesio a titanio que varia de 8:1 a 80:1
3. El procedimiento segun la reivindicacion 2, que comprende ademas formar un catalizador de polimerizacion multimetalico, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar el procatalizador multimetalico y un cocatalizador organometalico para formar un catalizador de polimerizacion multimetalico.
- 20
4. El procedimiento segun la reivindicacion 3, en donde el procatalizador multimetalico y el cocatalizador organometalico se ponen en contacto bajo una atmosfera inerte a una temperatura en el intervalo de 0°C a 250°C, preferiblemente durante 5 a 240 segundos.
- 25
5. Una composicion de polietileno preparada mediante un procedimiento en donde el etileno y opcionalmente uno o mas comonomeros de olefina se polimerizan en presencia del catalizador de polimerizacion multimetalico producido mediante el procedimiento segun la reivindicacion 3 o la reivindicacion 4; en donde la composicion de polietileno tiene una distribucion de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) menor que 3,5; y con una MWCCR en el intervalo de 0,75 a 1,10; en donde la MWCCR es peso molecular a relacion de contenido en comonomero, y se define como el  $M_w$  medio de una fraccion de baja densidad (que se eluye de 60°C a 70°C en un grafico de fraccionamiento por cristalización de elucion (CEF) para copolimeros con densidades mayores que 0,910 g/cm<sup>3</sup>, y que se eluye de 30°C a 60°C en un grafico de CEF para copolimeros con densidades menores que 0,910 g/cm<sup>3</sup>) dividido por el  $M_w$  global del copolimero, como se determina mediante cromatografia por permeacion en gel (GPC); y con una densidad en el intervalo de 0,919 a 0,960 g/cm<sup>3</sup>.
- 30
6. La composicion de polietileno segun la reivindicacion 5, que tiene una distribucion de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) en el intervalo de 2,6 a 3,3.
- 35
7. La composicion de polietileno segun la reivindicacion 5 o segun la reivindicacion 6, caracterizada por comprender mas de o igual a 1 parte en peso combinado de al menos tres residuos metalicos remanentes del catalizador de polimerizacion multimetalico por un millon de partes de la composicion de polietileno, donde estos metales se seleccionan del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, y combinaciones de los mismos, en donde cada metal residual esta presente en al menos 0,4 ppm,
- 40
8. La composicion de polietileno segun cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde dicha composicion de polietileno se caracteriza por tener una de las siguientes propiedades:
- (a) un indice de fluidez ( $I_2$ ) en el intervalo de 0,1 a 50 g/10 minutos; o
- 45 (b) una relacion de fluidez ( $I_1/I_2$ ) en el intervalo de 6 a 10.
9. Una composicion que comprende la composicion de polietileno segun cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, y uno o mas polimeros o uno o mas aditivos.
10. Un articulo que comprende la composicion de polietileno segun cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.