



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 363**

51 Int. Cl.:
C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06727040 .5**

96 Fecha de presentación : **05.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1888659**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54 Título: **Nuevos copolímeros.**

30 Prioridad: **10.05.2005 EP 05252850**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2011

73 Titular/es: **INEOS EUROPE LIMITED**
Hawkslease, Chapel Lane
Lyndhurst, Hampshire SO43 7FG, GB

72 Inventor/es: **Chai, Choon, Kooi**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 363 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

Nuevos copolímeros

5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros y a su uso para artículos rotomoldeados que presentan propiedades mejoradas, en particular para artículos rotomoldeados que tienen una resistencia al impacto mejorada, una resistencia a la permeación mejorada y una resistencia a la fisuración por estrés medioambiental (ESCR) mejorada, a base de polietilenos preparados utilizando catalizadores de metallocenos.

10 En un procedimiento de rotomoldeo habitual, se carga polvo de polímero que fluye libremente al interior de un molde de cavidad fría el cual se gira y calienta entonces de forma simultánea para esparcir el polímero sobre el interior del molde y fundirlo. El molde se enfría luego para solidificar el polímero y se retira el producto resultante. El procedimiento proporciona artículos huecos de tamaño medio a grande, por ejemplo, depositores de almacenamiento, contenedores de basura, etc.

El rotomoldeo se puede emplear para moldear un número de polímeros diferentes, por ejemplo, polietileno, polipropileno, policarbonatos o cloruros de polivinilo. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) resulta particularmente adecuado para utilizarse en aplicaciones de rotomoldeo.

15 El intervalo de índices de fusión de los polietilenos empleados para aplicaciones de rotomoldeo está limitado generalmente a aquellos del orden de 3 a 10 y, habitualmente para lograr los mejores resultados, se prefieren los polietilenos que tienen una distribución estrecha de pesos moleculares.

20 Los artículos rotomoldeados tienen normalmente paredes de grosor uniforme que en general están libres de líneas de orientación y soldadura y, como tales, son normalmente resistentes a la permeación y fisuración por estrés medioambiental, de ahí su adecuabilidad para utilizarse en aplicaciones de almacenamiento de productos químicos a gran escala.

La buena resistencia al impacto de los artículos rotomoldeados se aprovecha para su uso en contenedores de transporte de productos químicos, bidones de residuos comerciales, etc.

25 Los polietilenos preparados mediante el uso de catalizadores Ziegler-Natta tradicionales han sido empleados para producir artículos rotomoldeados y, más recientemente, también se han empleado polietilenos preparados mediante el uso de catalizadores de metallocenos.

30 La WO 96/34898 describe la preparación de LLDPE's mediante el uso de sistemas catalíticos de dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio/metilaluminoxano (MAO) soportado sobre sílice y que tienen tamaños medios de partícula definidos, preferentemente en el intervalo de 10-40 μm . Los polietilenos se pueden preparar en un reactor de bucle de suspensión espesa o en un reactor en fase gaseosa y de lecho fluidificado. Se produjeron artículos rotomoldeados que tienen un alargamiento a la rotura típico (100 mn/min) de 300-400% y un impacto al dardo a -20°C que muestra fuerzas pico del orden de 1.480-1.500 N/mm.

35 La WO 97/32707 describe LLDPE's preparados a partir de dicloruros de bis(ciclopentadienil)zirconio y MAO, soportados, en fase gaseosa, dando como resultado polímeros que contienen 0,1-2 ppm de zirconio y que exhiben un valor I_{10}/I_2 -4,63 menor de Mw/Mn. Cuando fueron rotomoldeados, los polímeros formaron artículos dúctiles en tiempos más cortos o en un intervalo de tiempo más amplio del requerido para rotomoldear artículos dúctiles preparados a partir de polímeros con índice de fusión y densidad similares pero producidos con catalizadores que no son metallocenos. El uso de dichos LLDPE's permite una mayor flexibilidad del procedimiento y la producción de artículos rotomoldeados que tienen integridad mecánica o resistencia al impacto.

40 La WO 03/091294 describe artículos rotomoldeados preparados a partir de polietilenos que exhiben una contracción y una deformación reducidas. Los polietilenos se preparan a partir de sistemas catalíticos de metallocenos específicos que comprenden bis(indenil)metallocenos o bis(n-butilciclopentadienil)metallocenos. Los polímeros utilizados son normalmente polietileno de alta densidad (HDPE) preferentemente de una densidad del orden de 0,925-0,945 g/cm^3 y un índice de flujo en estado fundido de 2,0 a 20 $\text{g}/10$ min. Los HDPE's se preparan preferentemente según un procedimiento de polimerización en suspensión espesa empleando un reactor de bucle continuo.

50 La entidad solicitante ha encontrado ahora que se pueden emplear polietilenos preparados a partir de sistemas catalíticos de metallocenos para aplicaciones de rotomoldeo, dando como resultado artículos que exhiben propiedades mejoradas, por ejemplo, una resistencia al impacto mejorada y una resistencia a la fisuración por estrés medioambiental (ESCR) mejorada, tal como se pone de manifiesto por los superiores resultados del ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) y por un índice de blancura mejorado (WI).

De este modo, de acuerdo con la presente invención se proporcionan copolímeros de etileno y alfa-olefinas, cuyos copolímeros tienen

- 5 (a) una densidad $> 0,930 \text{ g/cm}^3$
 (b) un índice de fusión ($\text{g}/10 \text{ min}$) > 4
 (c) una distribución de pesos moleculares (MWD) $> 3,0$ y
 (d) un ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) > 250 horas.

Los copolímeros de la presente invención tienen preferentemente un índice de fusión mayor de 6.

Los copolímeros de la presente invención tienen preferentemente una distribución de pesos moleculares mayor de 3,5.

- 10 Los copolímeros de la presente invención tienen preferentemente un FNCT mayor de 450 horas y con suma preferencia un FNCT mayor de 500.

De este modo, de acuerdo con un aspecto preferido de la presente invención, se proporcionan copolímeros de etileno y alfa-olefinas, cuyos copolímeros tienen

- 15 (a) una densidad $> 0,930 \text{ g/cm}^3$
 (b) un índice de fusión ($\text{g}/10 \text{ min}$) > 4
 (c) una distribución de pesos moleculares (MWD) $> 3,5$ y
 (d) un ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) > 500 horas.

Los copolímeros de la presente invención también exhiben un índice de blancura mejorado (WI).

- 20 Los copolímeros exhiben normalmente un WI > 40 , preferentemente > 50 , más preferentemente > 55 y con suma preferencia > 60 .

Los copolímeros de la presente invención también exhiben una resistencia a la permeación mejorada.

- 25 Los nuevos copolímeros de la presente invención contienen una cantidad de ramificación de cadena larga (LCB) que normalmente es menor que la observada en polímeros ya descritos, pero que todavía es suficiente cuando se considera en combinación con una distribución ampliada de peso molecular (mayor de 3) para proporcionar una capacidad de procesamiento mejorada en comparación con polímeros lineales de una distribución más estrecha de peso molecular (menor de 3) que no contienen LCB.

La energía de activación del flujo (E_a) se utiliza comúnmente como un indicador de la presencia de LCB y, para los copolímeros de la presente invención que tienen cantidades menores de LCB, el valor E_a es habitualmente del orden de 28 a 45 kJ/mol.

- 30 El comonomero presente en los copolímeros de la presente invención no está situado aleatoriamente dentro de la estructura del polímero. Si el comonomero estuviese colocado aleatoriamente, cabría esperar que la traza de elución derivada del fraccionamiento por elución con subida de temperatura (TREF) mostraría un solo pico estrecho y la exotermia de fusión, tal como se mide por calorimetría de barrido diferencial, mostraría también sustancialmente un pico único y estrecho.

- 35 El comonomero, en los copolímeros de la presente invención, puede estar situado de tal modo que proporciona una ampliación distinta de los vasos de elución TREF, frecuentemente con la aparición de varios picos que representan una heterogeneidad en la cantidad de comonomero incorporado en la cadena polimérica.

- 40 La cantidad de comonomero, medida como una fracción del peso molecular mediante GPC/FTIR para copolímeros de la presente invención, muestra normalmente un incremento a medida que también lo hace el peso molecular. El parámetro asociado, el factor de repartición de comonomero, C_{pf} , es mayor de 1,1 y representa copolímeros que tienen una distribución inversa de comonomero.

El Índice de Distribución Composicional de la Ramificación (CDBI) de los copolímeros se encuentra normalmente entre 55 y 75%, reflejando ello el hecho de que los polímeros no son altamente homogéneos (CDBI $>$ aprox. 90%) o altamente heterogéneos (CDBI $<$ aprox. 40%).

- 45 Técnicas para la medición de los parámetros antes mencionados se pueden encontrar en las comunicaciones anteriores de esta misma entidad solicitante WO 97/44371 y WO 00/68285, cuyas partes relevantes se incorporan aquí solo con fines de referencia.

Las alfa-olefinas preferidas son aquellas que tienen C4-C12 átomos de carbono. Las alfa-olefinas sumamente preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

La alfa-olefina preferida es 1-hexeno.

5 Los copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante el uso de un sistema catalítico de metaloceno que comprende, preferentemente un complejo de monociclopentadienil metaloceno que tiene una configuración de "geometría constreñida" junto con un cocatalizador adecuado.

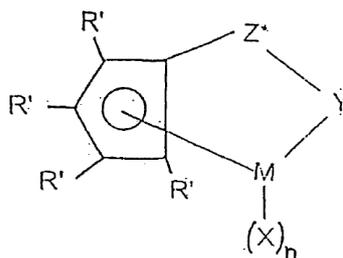
Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido para su uso en la presente invención se describen en EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.

Los complejos adecuados pueden ser representados por la fórmula general:



15 en donde Cp es un solo grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido opcionalmente enlazado covalentemente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo VIA enlazado según un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X, en cada aparición, es hidruro o una mitad seleccionada del grupo consistente en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc, que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos neutros de bases de Lewis que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno u opcionalmente uno de los X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



20 en donde:

R', en cada aparición, se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado en posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

25 X es hidruro o una mitad seleccionada del grupo consistente en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc, que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos neutros de bases de Lewis que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno,

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*-,

M es hafnio, titanio o zirconio,

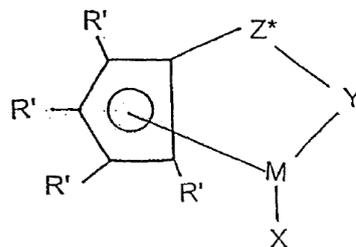
30 Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SIR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SIR*₂ o GeR*₂, en donde:

R*, en cada aparición, es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo,

35 y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio.

Los complejos de metaloceno particularmente preferidos para su uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención pueden ser representados por la fórmula general:



en donde:

R', en cada aparición, se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado en posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es un grupo dieno neutro η^4 enlazado que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +2;

Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ o GeR^*_2 , en donde:

R*, en cada aparición, es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo,

y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, formando dicho grupo s-cis dieno un complejo π como el definido aquí con el metal.

Más preferiblemente R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están enlazados juntos, siendo el grupo completo $\text{C}_5\text{R}'_4$ por tanto, por ejemplo, un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo u octahidrofluorenilo.

Los grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- en donde R'' es hidrocarbilo C_{1-10} .

Los complejos más preferidos son complejos de amidosilano - o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en donde M es titanio.

Complejos específicos son aquellos divulgados en WO 95/00526 y que se incorporan aquí solo con fines de referencia.

Un complejo particularmente preferido es (t-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) dimetil silanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

Cocatalizadores adecuados para su uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son aquellos habitualmente utilizados con los complejos de metalloceno antes mencionados.

Estos incluyen aluminóxanos tal como metalaluminóxano (MAO), boranos tal como tris(pentafluorfenil)borano y boratos.

Los aluminóxanos son bien conocidos en la técnica y preferentemente comprenden alquilaluminóxanos lineales y/o cíclicos oligómeros. Los aluminóxanos se pueden preparar de distintas formas y preferentemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialquilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado, tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

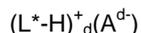
Un aluminóxano preferido es metilaluminóxano (MAO).

Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro en particular compuestos de triarilboro. Un

compuesto de triarilboro particularmente preferido es tris(pentafluorfenil)borano.

Otros compuestos adecuados como catalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es habitualmente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y que el anión es habitualmente una especie voluminosa no coordinativa compatible capaz de estabilizar al catión.

5 Dichos cocatalizadores pueden ser representados por la fórmula:



en donde

L* es una base de Lewis neutra

(L*-H)_d⁺ es un ácido de Bronsted

10 A^{d-} es un anión no coordinativo compatible que tiene una carga de d⁻ y

d es un entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico puede ser seleccionado del grupo consistente en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

15 Los cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes amonio trihidrocarbilo-sustituídos, por ejemplo, trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados los cationes N,N-dialquilanilinio, tal como los cationes N,N-dimetilanilinio.

Los compuestos iónicos preferidos empleados como cocatalizadores son aquellos en donde el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio hidrocarbilo-sustituído y el anión comprende un borato aril-sustituído.

Boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

20 trietilamonio tetrafenilborato
 trietilamonio tetrafenilborato,
 tripropilamonio tetrafenilborato,
 tri(n-butil)amonio tetrafenilborato,
 tri(t-butil)amonio tetrafenilborato,
 25 N,N-dimetilanilinio tetrafenilborato,
 N,N-dietilanilinio tetrafenilborato,
 trimetilamonio tetraquis(pentafluorfenil) borato,
 trietilamonio tetraquis(pentafluorfenil) borato,
 tripropilamonio tetraquis(pentafluorfenil) borato,
 30 tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorfenil) borato,
 N,N-dimetilanilinio tetraquis(pentafluorfenil) borato,
 N,N-dietilanilinio tetraquis(pentafluorfenil) borato.

35 Un tipo preferido de cocatalizador adecuado para su uso con los complejos de metalloceno comprenden compuestos iónicos que incluyen un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo.

Cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119, cuyas porciones relevantes se incorporan aquí solo con fines de referencia.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

trifenil(hidroxifenil)borato

40 tri(p-tolil)hidroxifenil)borato

tris(pentafluorfenil)(hidroxifenil)borato

tris(pentafluorfenil)(4-hidroxifenil)borato

- Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de cocatalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.
- Particularmente adecuados son aquellos cationes que tienen cadenas alquilo más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio y similares.
- Cocatalizadores particularmente preferidos de este tipo son alquilamonio tris(pentafluorfenil)-4-(hidroxifenil)boratos. Un cocatalizador particularmente preferido es bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilamonio tris(pentafluorfenil)-(4-hidroxifenil)borato.
- Con respecto a este tipo de cocatalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un alquilamonio tris(pentafluorfenil)-4-(hidroxifenil)borato y un compuesto organometálico, por ejemplo, trimetilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano.
- Los catalizadores empleados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden estar soportados de manera adecuada.
- Materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden emplear soportes poliméricos, por ejemplo, polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.
- El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el proceso de la presente invención es sílice. Las sílices adecuadas incluyen Crosfield ES70 y Grace Davison 948.
- El material de soporte puede ser sometido a un tratamiento con calor y/o a tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Los agentes deshidratantes químicos típicamente son hidruros metálicos reactivos, alquil-aluminios y haluros. Antes de utilizarlo, el material de soporte puede ser sometido a tratamiento a una temperatura de 100°C a 1.000°C y preferiblemente de 200 a 850°C en una atmósfera inerte a presión reducida.
- Los soportes porosos son con preferencia tratados previamente con un compuesto organometálico, preferentemente un compuesto de organoaluminio y con suma preferencia un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.
- El material de soporte se trata previamente con el compuesto organometálico a una temperatura de -20° C a 150° C y con preferencia a una temperatura de 20° C a 100° C.
- Catalizadores adecuados para su uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención se describen adecuadamente en WO 04/020487 y WO 05/019275.
- Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante procedimientos realizados bien en fase de suspensión espesa o bien en fase gaseosa.
- Un procedimiento en suspensión espesa utiliza habitualmente un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas que van desde alrededor de 0° C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la cual el polímero resultante llega a ser sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son de 30° C hasta 200° C aproximadamente, pero con preferencia de 60° C a 100° C aproximadamente. En los procedimientos de polimerización en suspensión espesa se emplean ampliamente reactores en bucle.
- Los nuevos copolímeros se preparan de un modo sumamente adecuado mediante un procedimiento en fase gaseosa.
- Los procedimientos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y copolimerización de etileno y alfa-olefinas, por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, son bien conocidos en la técnica.
- Las condiciones operativas habituales para la fase gaseosa son de 20° C a 100° C y con suma preferencia de 40° C a 85° C, a presiones que van desde una presión subatmosférica hasta 100 bares.
- Procedimientos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que trabajan en un lecho fluidificado. Ejemplos de tales procedimientos se describen en EP 89691 y EP 699213, describiendo esta última un procedimiento particularmente preferido.

Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente mediante la copolimerización de etileno con alfa-olefinas.

Las alfa-olefinas preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La alfa-olefina sumamente preferida es 1-hexeno.

5 De este modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de copolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen:

- (a) una densidad $> 0,930 \text{ g/cm}^3$
- (b) un índice de fusión $(\text{g}/10 \text{ min}) > 4$
- (c) una distribución de pesos moleculares (MWD) $> 3,0$ y
- 10 (d) un ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) > 250 horas,

comprendiendo dicho método copolimerizar etileno y dichas alfa-olefinas en presencia de un sistema catalítico como anteriormente se ha descrito.

Los copolímeros de la presente invención son particularmente adecuados para aplicaciones de moldeo rotativo.

15 El procedimiento de rotomoldeo implica colocar una cantidad previamente medida del material de partida (por ejemplo, gránulo o polvo de polietileno) dentro de un metálico dividido, cerrado, embridado y luego pasado al interior de la cámara de un horno. El molde se calienta exteriormente a una alta temperatura y luego se hace girar durante un periodo de tiempo previamente establecido alrededor de dos (o tres) ejes, para distribuir uniformemente el material fundido alrededor de la superficie interior del molde. El molde se retira del horno y se transfiere a una cámara de enfriamiento mientras continúa girando y, cuando se enfría, se extrae la pieza moldeada del molde para
20 comenzar de nuevo el procedimiento. El tiempo de ciclo puede variar desde 20 minutos a 1 hora. El material plástico se conforma sin presión y, como resultado, en el moldeo no existen tensiones.

De este modo, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporcionan artículos rotomoldeados que comprenden copolímeros de etileno y alfa-olefinas como anteriormente se han descrito.

25 El uso de los nuevos copolímeros de la presente invención en aplicaciones de rotomoldeo se traduce en artículos que exhiben propiedades mejoradas, por ejemplo, una resistencia al impacto mejorada, una resistencia a la permeación mejorada y una resistencia a la fisuración por estrés medioambiental (ESCR) mejorada.

La presente invención será ahora ilustrada adicionalmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos:

Abreviaturas

30 TEA trietilamonio
Compuesto iónico A $[\text{N}(\text{H})\text{Me}(\text{C}_{18-22}\text{H}_{37-45})_2]_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{p-OHC}_6\text{H}_4)]$
Complejo A $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{N}^i\text{Bu})\text{Ti}(\eta^4\text{-1,3-pentadieno})$

Ejemplo 1

Tratamiento de sílice con TEA

35 Bajo agitación continua, se añadieron a un reactor 1.491 litros de isohexano y 397 kg de sílice D948 (suministrada por W.R. Grace). (La sílice había sido previamente calcinada bajo nitrógeno hasta alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,53 mmol/g). Se añadieron entonces 19,3 kg de una solución de octastat 2000 (suministrado por Octel) en pentano (2 g/l) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Se añadieron entonces lentamente, durante 1 hora, 581 kg de una solución al 12% de TEA en isohexano y la mezcla se agitó durante 1 hora más a 30° C. La suspensión
40 espesa se filtró y se lavó a fondo con isohexano antes de ser transferida a un secador. Se añadieron 19 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g/l) y la mezcla se secó finalmente a 60° C bajo vacío. Se obtuvieron 428 kg de sílice/TEA. El contenido en aluminio del sólido resultó ser de 1,3 mmol/g.

Preparación del componente catalítico 1

45 A 216,9 kg de una solución al 9,58% de Compuesto Iónico A en tolueno se añadieron, durante 15 minutos, 17,749 kg de solución al 11,72% de TEA en isohexano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para obtener una solución de componente catalítico 1.

Preparación de una mezcla de Complejo A con 1-hexeno

A 52,992 kg de una solución al 11,64% de Complejo A en heptano se añadieron 47,81 kg de 1-hexeno.

Preparación del catalizador soportado

Se introdujeron en un reactor 288 kg del producto de sílice/TEA anteriormente preparado.

- 5 Se alimentó al reactor, durante 45 minutos, la solución antes preparada de componente catalítico 1 y la mezcla se agitó entonces durante 30 minutos más.

El contenido del reactor se enfrió entonces a 15° C y se alimentó, durante un periodo de 30 minutos, la solución anteriormente preparada de Complejo A y 1-hexeno, y la mezcla se agitó entonces adicionalmente durante 1 hora. Durante la adición, la temperatura interna aumentó a un máximo de 23° C.

- 10 Se añadieron entonces 34 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g/l) y la mezcla se secó a 45° C hasta que el contenido en disolvente residual en el catalizador fue <1%. El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido en titanio era de 44,0 µmol/g, el contenido en boro era de 53,7 µmol/g y el contenido en aluminio era de 1,02 mmol/g.

Ejemplo 2

- 15 Tratamiento de sílice con TEA

Bajo agitación continua, se añadieron a un reactor 110 litros de hexano y 10 kg de sílice D 948 (suministrado por W.R. Grace). (La sílice había sido previamente calcinada bajo nitrógeno hasta alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,53 mmol/g y se purgó tres veces con nitrógeno). Se añadió entonces 1 litro de una solución de octastat 2000 (suministrado por Octel) en pentano (2 g/l) y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Se añadieron entonces lentamente, durante 30 minutos, 36 litros de una solución de TEA 0,5 M en pentano y la mezcla se agitó durante 1 hora más a 30° C.

La suspensión espesa se lavó a fondo con hexano antes de ser transferida a un secador. Se añadió 1 litro de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g/l) y la mezcla se secó finalmente a 60° C bajo vacío.

Preparación del componente catalítico 1

- 25 A 8,57 kg de una solución al 9,58% de Compuesto Iónico A en tolueno se añadieron, durante 15 minutos, 1,44 litros de una solución 0,5 M/l de TEA en pentano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para obtener una solución de componente catalítico 1.

Preparación de una mezcla de Complejo A con 1-hexeno

A 2,07 kg de una solución al 11,46% de Complejo A en heptano se añadieron 1,9 kg de 1-hexeno.

- 30 Preparación del catalizador soportado

La solución anteriormente preparada de componente catalítico 1 se alimentó al reactor que contiene el producto de sílice/TEA anteriormente preparado durante 45 minutos y la mezcla se agitó entonces durante 30 minutos más.

- 35 La solución antes preparada de Complejo A y 1-hexeno se alimentó entonces durante un periodo de 30 minutos y luego la mezcla se agitó durante 1 hora más. Se añadió entonces 1 litro de solución de octastat 2000 en pentano (2 g/l) y la mezcla se secó a 45° C hasta que el contenido en disolvente residual en el catalizador fue <1%. El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido en titanio era de 44,0 µmol/g, el contenido en boro era de 50 µmol/g y el contenido en aluminio era de 1,02 mmol/g.

Polimerización

- 40 Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-hexeno empleando los catalizadores preparados en el ejemplo 1 o ejemplo 2 en un reactor de lecho fluidificado en fase gaseosa de 0,74 m de diámetro. Las condiciones del procedimiento fueron como sigue:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Altura lecho (m)	5,5	5,4
Presión total (bar)	20,26	20,31
Temperatura (° C)	84,9	84,8
Presión etileno (bar)	13,06	13,56
Pentano (bar)	1,0	1,0
Stadis 425 (ppm)*	10	10
Relación H ₂ /C ₂	0,00285	0,00339
Relación C ₆ /C ₂	0,0367	0,0468
Productividad (gPE/g catalizador)	3500	3200

Las propiedades de los copolímeros de la invención junto con aquellas de resinas comparativas se ofrecen a continuación en la tabla 1. Las propiedades se obtuvieron mediante el uso de los siguientes procedimientos:

La densidad se midió de acuerdo con ISO 1183

- 5 El índice de fusión se midió de acuerdo con (ISO 1133)

Análisis cromatográfico de permeación de gel para la determinación de la distribución de peso molecular (Mw/Mn)

- 10 La distribución de pesos moleculares aparentes y los promedios asociados, sin corregir para la ramificación de cadena larga, se determinaron mediante Cromatografía de Permeación de Gel empleando un equipo Waters 150 CV, con 4 columnas Waters HMW 6E y un detector de refractómetro diferencial. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 135° C, el cual se estabilizó con BHT, de 0,2 g/l de concentración y filtrado con un filtro de plata Osmonics Inc. de 0,45 µm. Se prepararon soluciones de polímero con una concentración de 1,0 g/l a 160° C durante 1 hora con agitación solo durante los últimos 30 minutos, el volumen de inyección nominal se estableció en 400 µl y la velocidad de flujo nominal fue de 1 ml/min.

Se preparó una calibración relativa empleando 13 referencias de poliestireno lineal de estrecho peso molecular:

Referencia PS	Peso molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2 950

- 15 Se registró el volumen de elución, V, para cada una de las referencias de PS. El peso molecular del PS se convirtió entonces a equivalente de PE empleando los siguientes parámetros Mark Houwink $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps} = 0,707$, $k_{pe} = 3,92 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe} = 0,725$. La curva de calibración $Mw_{PE} f(V)$ se ajustó entonces con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos fueron realizados con software Millennium 3.2 de Waters.

- 20 Las fracciones de peso molecular muy bajo (por debajo de 1.000 Daltons) fueron excluidas de manera usual en el cálculo del peso molecular medio en número, Mn, y por tanto la polidispersidad del polímero Mw/Mn, con el fin de mejorar la integración en el extremo bajo de la curva de peso molecular, conduciendo ello a una mejor reproducibilidad y repetitividad en la extracción y cálculo de estos parámetros.

El ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) se midió de acuerdo con ISO 16770 (2004) como sigue:

- 25 Preparación de las muestras

5 Se preparan muestras de ensayo para ensayar el material a partir de láminas moldeadas por compresión. Las láminas de muestra fueron moldeadas por compresión de acuerdo con la norma ISO 293, en donde se utiliza una cavidad de molde para controlar el grosor de la lámina. La lámina se calienta a una temperatura (habitualmente a 180° C) dependiendo de la viscosidad del material, y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos aproximadamente por 2 mm del grosor, es decir, 15 minutos para el grado de moldeo e inyección (grosor de la muestra: 6 mm). Después de 10 minutos de calentamiento a la temperatura establecida, se aplica una presión de 50 bares. La lámina se enfría entonces a temperatura ambiente a una velocidad de 15° C/min y se efectúa el desmoldeo a 35° C. Luego se guarda durante 24 horas a (23 ± 2)° C antes de mecanizarla para formar la muestra de ensayo requerida.

10 Mecanizado de la muestra de ensayo

Las dimensiones de la muestra de ensayo son 90 x 6 x 6 mm. Las muestras se preparan mecanizando con una fresa, de acuerdo con la norma ISO2818 al menos 24 horas después del moldeo.

Entalla y acondicionamiento de la muestra de ensayo

15 Las cuatro caras de la muestra de ensayo fueron entalladas con un dispositivo casero automático, con una hoja de afeitar de acero, a temperatura ambiente. El grosor, el ángulo y el radio de curvatura de la hoja de afeitar son de 0,2 mm, ±16° y ±5 µm respectivamente. La velocidad de la operación de entalladura es de 0,25 mm/min. La hoja de afeitar se sustituye después de realizar cuatro entalladuras. La profundidad de la entalladura es de 1,00 ± 0,01 mm. Las muestras de ensayo entalladas fueron guardadas a (23 ± 2)° C de acuerdo con ISO 291.

Entorno ambiental del ensayo y procedimiento

20 El ensayo fue realizado a una temperatura de (23,0 ± 0,5)° C en una solución (agua desionizada) de 2% en peso de nonilfenoxi (etilenoxi)etanol como detergente neutro (Arkopal N100®), con agitación permanente. La solución se preparó 100 horas antes del ensayo y se cambió después de 2.500 horas. Se aplicó una carga calculada para un esfuerzo de (6,00 ± 0,01) MPa en 10 segundos. Se anota el tiempo hasta el fallo, con una precisión del orden de 0,01 horas, con ayuda de un cronómetro digital.

25 El ensayo se efectúa en 3 muestras de ensayo, para cada una de las mismas, en la carga de presión elegida (6,00 ± 0,01) MPa.

Cálculo y precisión

Se calcula el tiempo hasta el fallo para cada una de las muestra a partir de la media logarítmica de los 3 tiempos hasta el fallo anotados para las 3 muestras de ensayo, mediante la siguiente ecuación,

$$\left(\frac{10^{\log T_1 + \log T_2 + \log T_3}}{3} \right)$$

30

T1 = tiempo hasta el fallo de la muestra de ensayo 1

T2 = tiempo hasta el fallo de la muestra de ensayo 2

T3 = tiempo hasta el fallo de la muestra de ensayo 3

35 Precisión (desviación estándar 1) = 10% (es decir, si la dispersión de los tiempos hasta el fallo entre las 3 muestras de ensayo es >10%, se repite todo el ensayo).

(ii) Se midió el Índice de Blancura (WI) empleando un espectrofotómetro Labscan XE, de acuerdo con las normas ASTM D 6290 y ASTM E 313.

40 El principio básico del método de ensayo implica la iluminación de una resina polimérica, habitualmente en forma de pellets (pero similarmente aplicable a una muestra en polvo), en un ángulo incidente de 0° mediante una luz procedente de una lámpara Xenon de tipo C (correspondiente a luz visible) y en 2° de ángulo de observación, de acuerdo con las normas ASTM D 6290 y ASTM E 313. La luz reflejada en 45° por el objeto es analizada mediante una disposición de 15 ópticas de fibra dispuestas en un círculo alrededor de la muestra; el sistema óptico es tal que se asemeja muy estrechamente a la mayor parte de las condiciones de visión posibles del ojo humano. Este tipo de aparato corresponde a la clasificación del Grupo 1 de la norma ASTM D 6290.

Las señales de salida son entonces transformadas por el sistema electrónico y software del espectrofotómetro. El índice de blancura (WI) es uno de los diversos parámetros medidos por el sistema de acuerdo con las recomendaciones de las normas ASTM D 6290 y ASTM E 313.

Tabla 1

	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (g/10 min)	Mw/Mn	FNCT (horas)	WI
Ejemplo 1	0,9362	5,8	3,9	546	70
Ejemplo 2	0,9333	6,8	3,7	744	70
Borecene RM8342	0,9400	5,9		206	55
HD3850UA	0,9364	4,1		136	40
HD3570UA	0,9342	6,6		48	35

5

Los resultados de la tabla 1 demuestran claramente las propiedades mejoradas de los nuevos copolímeros de la presente invención, en particular la combinación de FNCT e índice de blancura, en comparación con materiales del estado de la técnica comercialmente disponibles.

Ejemplo 3

10 Con el fin de determinar las propiedades mejoradas de resistencia a la permeación de los copolímeros de la presente invención, se efectuaron experimentos de pérdida de peso en depósitos de combustible de 5 litros que tienen un grosor de pared comprendido entre 2,0 y 4,0 mm de un lado a otro del depósito. Los depósitos que estaban constituidos por artículos rotomoldeados basados en los copolímeros preparados en el ejemplo 2 anterior. Durante un periodo de 8 semanas, los depósitos constituidos por los copolímeros de la presente invención exhibieron niveles muy bajos de pérdidas de gasolina cuando se ensayaron a 40° C de acuerdo con la Directiva Europea 2000/8/EC (Anexo 6.3.3), 70/220/EEC y 70/220/EEC. La gasolina utilizada para la medición de la permeabilidad (pérdida de peso) fue suministrada por Haltermann Products of Germany con el nombre comercial CCEC Legislative Fuel RF-02-99 (OX Cont < 0,1%). Las pérdidas de peso de gasolina en promedio para estos depósitos de combustible fueron de 1, 2, 4 y 5 g por 24 horas, medidas respectivamente después de 5 días, 10 días, 4 semanas y 8 semanas de ensayos continuos de permeabilidad de combustible a 40° C con los depósitos llenos con la gasolina de referencia RF-02-99.

15

20

La tabla 2 muestra la resistencia a la permeación mejorada para los artículos preparados a partir de los copolímeros del ejemplo 2 en comparación con materiales comercialmente disponibles.

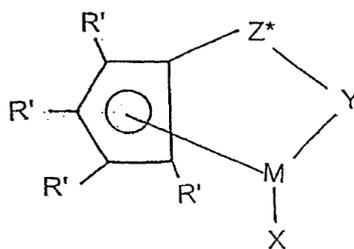
Tabla 2

	Ejemplo 2	Borecene RM 8343	HD 3570UA
Densidad (g/cm ³)	0,9333	0,9340	0,9342
Índice de fusión (g/10 min) (2,16 kg/190° C)	6,8	6,0	6,6
Resistencia a la permeación (pérdida de peso en promedio g/24 horas) de gasolina RE-02-99 a 40° C después de			
5 días	1	5	10
10 días	2	6	11
4 semanas	4	6	10
8 semanas	5	6	10

25

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina, teniendo dicho copolímero
 - (a) una densidad $> 0,930 \text{ g/cm}^3$
 - (b) un índice de fusión (g/10 min) > 4
- 5 (c) una distribución de pesos moleculares (MWD) $> 3,0$ y
 - (d) un ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) > 250 horas.
2. Un copolímero según la reivindicación 1, que tiene un índice de fusión >6 .
3. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una distribución de peso molecular $>3,5$.
- 10 4. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un FNCT de 450 horas.
5. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene un FNCT de >500 horas.
6. Un copolímero de etileno y una alfa-olefina, teniendo dicho copolímero
 - (a) una densidad $> 0,930 \text{ g/cm}^3$
 - (b) un índice de fusión (g/10 min) > 4
- 15 (c) una distribución de pesos moleculares (MWD) $> 3,5$ y
 - (d) un ensayo de fluencia con entalladura completa (FNCT) > 500 horas.
7. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un índice de blancura (WI) >40 .
8. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un índice de blancura (WI) >60 .
- 20 9. Un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alfa-olefina tiene C4-C12 átomos de carbono.
10. Un copolímero según la reivindicación 9, en donde la alfa-olefina es 1-hexeno.
11. Un método para la preparación de copolímeros según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, cuyo método comprende copolimerizar etileno y una alfa-olefina en presencia de un sistema catalítico de metaloceno.
- 25 12. Un método según la reivindicación 11, en donde el sistema catalítico de metaloceno comprende un complejo de monociclopentadienil metaloceno.
13. Un método según la reivindicación 12, en donde el complejo de monociclopentadienil metaloceno tiene la fórmula:



en donde:

R', en cada aparición, se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de los mismos conectado en posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

- 5 X es un grupo dieno neutro η^4 enlazado que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;

M es titanio o zirconio en el estado de oxidación formal +2;

Z* es SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SIR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SIR*₂ o GeR*₂, en donde:

- 10 R*, en cada aparición, es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos que no son de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillo.

14. Un método según la reivindicación 11, en donde el sistema catalítico de metaloceno está soportado.

- 15 15. Un método según la reivindicación 14, en donde el soporte es sílice.

16. Un método según la reivindicación 11 efectuado en fase gaseosa.

17. Un artículo rotomoldeado que comprende un copolímero como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.