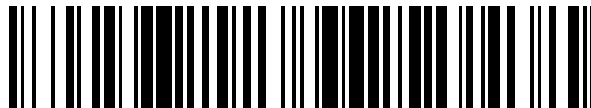


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 944**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2007 E 07848051 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2094745**

54 Título: **Copolímeros y películas de los mismos**

30 Prioridad:

21.12.2006 EP 06256492

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

11.07.2014

73 Titular/es:

**INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
Hawkslease Chapel Lane
Lyndhurst Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

CHAI, CHOON KOOI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 475 944 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

Copolímeros y películas de los mismos

- 5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros y, en particular, a nuevos copolímeros de etileno y alfa-olefinas, en particular a polietilenos de baja densidad lineal (LLDPE) y también a las películas producidas a partir de dichos copolímeros.
- 10 En los últimos años ha habido muchos avances en la producción de copolímeros de poliolefina debido a la introducción de catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno ofrecen la ventaja de una actividad generalmente mayor que la de los catalizadores Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de naturaleza de sitio único. Debido a su naturaleza de sitio único, los copolímeros de poliolefina producidos por catalizadores de metaloceno a menudo son bastante uniformes en su estructura molecular. Por ejemplo, en comparación con los materiales producidos con Ziegler tradicionales, tienen distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (MWD) y distribución estrecha de la ramificación de cadena corta (SCBD).
- 15 Aunque ciertas propiedades de los productos de metaloceno se mejoran por MWD estrechas, a menudo se encuentran dificultades en el procesamiento de estos materiales en artículos y películas útiles en relación con los materiales producidos con Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCBD de los materiales producidos con metaloceno no permite obtener fácilmente ciertas estructuras.
- 20 Recientemente, se han publicado una cantidad de patentes dirigidas a la preparación de películas basadas en polietilenos de baja densidad preparadas utilizando composiciones de catalizadores de metaloceno.
- 25 El documento EP 608369 describe copolímeros que tienen una relación de flujo en estado fundido (I_{10}/I_2) de $\geq 5,63$ y una distribución de peso molecular (MWD) que satisface la relación $MWD \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$. Los copolímeros se describen como polímeros de olefina elásticos sustancialmente lineales que tienen una capacidad de procesamiento mejorada y que tienen entre 0,01 a 3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 átomos de C y mostrar la característica única en la que (I_{10}/I_2) es esencialmente independiente de la MWD.
- 30 El documento WO 94/14855 da a conocer películas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) preparadas utilizando un metaloceno, alumoxano y un portador. El componente de metaloceno es típicamente un complejo de bis (ciclopentadienil) circonio ejemplificado por dicloruro de bis (n-butil-ciclopentadienil) circonio y se utiliza junto con metil alumoxano soportado sobre sílice. Los LLDPE se describen en la patente afirmando que tienen una relación M_w / M_n estrecha de 2,5 - 3,0, una relación de flujo en estado fundido (MFR) de 15 - 25 y bajo contenido de residuos de circonio.
- 35 El documento WO 94/26816 también describe películas preparadas a partir de copolímeros de etileno que tienen una distribución de composición estrecha. Los copolímeros también se preparan a partir de metalocenos tradicionales (por ejemplo dicloruro de bis (1-metil, 3-n-butil-ciclopentadienil) circonio y metil alumoxano depositados sobre sílice) y también se caracterizan en la patente por tener valores de M_w / M_n estrechos típicamente en el intervalo 3 - 4 y, además, por un valor de M_z / M_w de menos de 2,0.
- 40 Sin embargo, se reconoce que los polímeros producidos a partir de estos tipos de sistema de catalizador tienen deficiencias en la capacidad de procesamiento debido a su estrecha relación M_w / M_n . Se han propuesto diversos enfoques con el fin de superar esta deficiencia. Un método efectivo para recuperar la capacidad de procesamiento en polímeros de estrecha relación M_w / M_n es mediante el uso de ciertos catalizadores que tienen la capacidad de incorporar una ramificación de cadena larga (LCB) en la estructura molecular del polímero. Tales catalizadores han sido bien descritos en la literatura, dándose ejemplos ilustrativos en el documento WO 93/08221 y en EP-A-676421.
- 45 El documento WO 97/44371 describe polímeros y películas donde la ramificación de cadena larga está presente, y los productos tienen una ubicación particularmente ventajosa del comonomero dentro de la estructura del polímero. Los polímeros se ejemplifican con una relación M_w / M_n tanto amplia como estrecha, por ejemplo desde 2,19 hasta 6,0, y la energía de activación de flujo, que es un indicador de LCB, desde 7,39 hasta 19,2 kcal / mol (31,1 a 80,8 kJ/mol). Sin embargo, no hay ejemplos de polímeros de M_w / M_n estrecha, por ejemplo menos de 3,4, que también tiene una cantidad baja o moderada de LCB, como se indica por una energía de activación de flujo de menos de 11,1 kcal / mol (46,7 kJ/mol).
- 50 El documento WO 00/68285 presenta ejemplos de copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen distribuciones de peso molecular en el intervalo de 2,3 a 3,2, un índice en estado fundido de 1,02 - 1,57 y energías de activación de alrededor de 32 kJ/mol. Los copolímeros eran más adecuados para uso en la aplicación de películas que muestran buena capacidad de procesamiento, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de sellado

ES 2 475 944 T3

al calor. Los copolímeros se preparan de forma adecuada en la fase gaseosa mediante el uso de complejos de monociclopentadienil metaloceno.

- 5 El documento EP 1360213 describe resinas de película de metaloceno que tienen buenas propiedades mecánicas, excelentes propiedades ópticas y muy buen potencial de extrusión. Las resinas exhiben índices de fusión MI_2 en el intervalo de 0,001 a 150 g/10 min y un Índice de Reología de Dow (DRI) alto, de al menos 20/ MI_2 . Las resinas se preparan en forma adecuada a partir de sistemas dicloruro de etilen-bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio / catalizador MAO.

Los documentos EP 1260540 y EP 1225201 revelan polímeros similares que tienen un DRI de al menos 8/ MI_2 y 5/ MI_2 respectivamente.

- 10 La patente de los Estados Unidos No. 5.674.342 describe polímeros de etileno que tienen un DRI de al menos 0,1 y preferiblemente al menos 0,3 y una relación de flujo en estado de fusión (I_{10}/I_2) en el intervalo de 8 hasta aproximadamente 12. Específicamente, ejemplos de polímeros exhiben un DRI en el intervalo de 0,3 - 0,7 y distribuciones de peso molecular (M_w / M_n) en el intervalo de 2,15 - 3,4.

- 15 Nuestra más reciente publicación WO 06/085051 describe copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen distribuciones de peso molecular más amplias (M_w / M_n) en el intervalo de 3,5 a 4,5. Estos copolímeros exhibieron un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y una energía de activación de flujo (E_a) en el intervalo de 28 - 45 kJ / mol pero que tenía cantidades bajas o moderadas de LCB.

- 20 Se han desarrollado ahora nuevos copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen un Índice de Reología Dow (DRI) mucho menor pero con una capacidad de procesamiento más balanceada con mejores propiedades particularmente aquellas adecuadas para preparar películas con un excelente balance de procesamiento, propiedades ópticas y mecánicas.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo dicho copolímero

- (a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm^3 ,
- 25 (b) un índice en estado fundido MI_2 (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,
- (c) una distribución de peso molecular (M_w / M_n) en el intervalo de 3,5 a 4,5,
- (d) un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y
- (e) un índice en estado fundido MI_2 (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa), que satisfacen las ecuaciones de

- 30 $[DRI/MI_2] > 0$ y $[DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$

Los copolímeros particularmente preferidos de etileno y una alfa olefina son copolímeros que tienen

- (a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/ cm^3 ,
- (b) un índice en estado fundido MI_2 (2,16 kg, 190 ° C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,
- (c) una distribución de peso molecular (M_w / M_n) en el intervalo de 3,5 a 4,5,
- 35 (d) un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y
- (e) un índice en estado fundido MI_2 (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) que satisfacen las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0197G' - 0,62$$

Los copolímeros tienen preferiblemente una densidad en el intervalo de 0,915 - 0,930 g/ cm^3 .

- 40 Los copolímeros tienen preferiblemente un índice en estado fundido en el intervalo de 0,05 - 20 g/10 min y más preferiblemente en el intervalo 0,5 - 5 g/10 min.

ES 2 475 944 T3

Los copolímeros tienen preferiblemente un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$) en el intervalo de 40 - 80 Pa.

Las alfa olefinas preferidas son aquellas que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Las alfa olefinas más preferidas son 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno.

5 La alfa olefina preferida es 1-hexeno.

10 Los nuevos copolímeros de la presente invención contienen una pequeña cantidad de ramificación de cadena larga que puede también ser demostrada por el parámetro de ramificación de cadena larga g' de $< 1,0$. El parámetro g' se puede calcular convenientemente a partir de los datos de viscosimetría en línea de la cromatografía de permeación en gel (GPC). Los detalles del parámetro de ramificación de cadena larga g' se pueden encontrar en nuestra publicación anterior EP 1045868.

Los polímeros preparados utilizando catalizadores Ziegler Natta tradicionales son polímeros lineales y exhiben un valor g' igual a 1.

15 Los nuevos copolímeros de la presente invención pueden ser también adecuadamente definidos por la relación entre el Índice de Reología Dow (DRI) y el módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$) en la que

$$\text{DRI} > 0 \text{ y } \text{DRI} < 0,0225G' - 0,705$$

Por lo tanto, de acuerdo a otro aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo dicho copolímero

(a) una densidad en el intervalo de $0,900 - 0,940 \text{ g/cm}^3$,

(b) un índice en estado fundido MI_2 ($2,16 \text{ kg}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$) en el intervalo de $0,01 - 50 \text{ g/10 min}$,

20 (c) una distribución de peso molecular (M_w / M_n) en el intervalo de $3,5$ a $4,5$,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$) en el intervalo de 40 a 150 Pa , y

(e) un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500 \text{ Pa}$) que satisfacen las ecuaciones de

$$\text{DRI} > 0 \text{ y } \text{DRI} < 0,0225G' - 0,705$$

25 Los nuevos copolímeros de la presente invención pueden prepararse adecuadamente mediante el uso de un sistema catalizador de metaloceno que comprende, preferiblemente un complejo de monociclopentadienil metaloceno que tiene una configuración de geometría restringida junto con un activador adecuado.

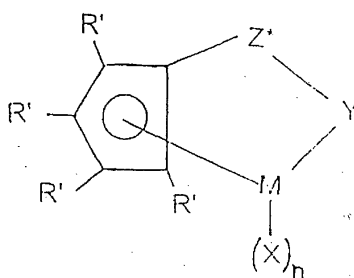
Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituidos adecuados para uso en la presente invención se describen en los documentos EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277.

30 Los complejos adecuados pueden ser representados por la fórmula general:



35 en la que 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 en un modo de enlazamiento η^5 con el grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X en cada caso es hidruro o una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forman un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo preferidos tienen la fórmula:



en la que:

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

X es hidruro o una fracción seleccionada entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno,

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

M es hafnio, titanio o circonio,

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 caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

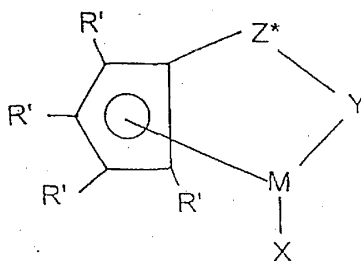
- 15 R* teniendo hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z*

(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 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (ter-butilamido) dimetil (tetrametil-η⁵-ciclopentadienil) silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil-η⁵-ciclopentadienil) silanotitanio.

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



en el que:

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

X es un grupo dieno neutro enlazado en modo η⁵ que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

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

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

Z* es SiR*, CR*, SiR₂SiR*, CR₂CR*, CR*=CR*, CR₂SiR*, o

GeR₂, en el que:

- 5 R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

R* teniendo hasta 10 átomos distintos 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.

- 10 Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans-η⁴-1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans-η⁴-3-metil-1,3-pentadieno; s-trans-η⁴-2,4-hexadieno; s-trans-η⁴-1,3-pentadieno; s-trans-η⁴-1,4-ditolil-1,3-butadieno; s-trans-η⁴-1,4-bis (trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis-η⁴-3-metil-1,3-pentadieno; s-cis-η⁴-1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis-η⁴-1,3-pentadieno; s-cis-η⁴-1,4-bis (trimetilsilil)-1,3-butadieno, dicho grupo dieno s-cis formando un complejo π como se define aquí con el metal.

- 15 Más preferiblemente R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están enlazados entre sí, siendo de ese modo todo el grupo C₆R'₄, por ejemplo, un indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, terahidrofluorenilo, o un grupo octahidrofluorenilo.

Grupos Y altamente preferidos son grupos que contienen nitrógeno o fósforo que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N(R'')- o -P(R'')- donde R'' es hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono.

Los complejos más preferidos son complejos amidosilano o amidoalcanodiilo.

Los complejos más preferidos son aquellos en los que M es titanio.

- 20 Complejos específicos son aquellos descritos en el documento WO 95/00526.

Un complejo particularmente preferido es (t-butilamido) (tetrametil-η⁵-ciclopentadienil) dimetil silanotitanio-η⁴-1,3-pentadieno.

Los cocatalizadores adecuados para uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención son aquellos usados típicamente con los complejos de metalloceno mencionados anteriormente.

- 25 Estos incluyen aluminoxanos tales como metil aluminoxano (MAO), boranos tales como tris (pentafluorofenil) borano y boratos.

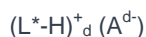
- 30 Los aluminoxanos son bien conocidos en la técnica y comprenden preferiblemente aluminoxanos de alquilo cíclicos y/o lineales oligoméricos. Los aluminoxanos se pueden preparar en una cantidad de formas y preferiblemente se preparan poniendo en contacto agua y un compuesto de trialkilaluminio, por ejemplo trimetilaluminio, en un medio orgánico adecuado tal como benceno o un hidrocarburo alifático.

Un aluminoxano preferido es metil aluminoxano, (MAO).

Otros cocatalizadores adecuados son compuestos de organoboro en particular compuestos de triarilboro. Un compuesto de triarilboro particularmente preferido es tris (pentafluorofenil) borano.

- 35 Otros compuestos adecuados como cocatalizadores son compuestos que comprenden un catión y un anión. El catión es típicamente un ácido de Bronsted capaz de donar un protón y el anión es típicamente una especie voluminosa no coordinada compatible capaz de estabilizar el catión.

Tales cocatalizadores se pueden representar por la fórmula:



en el que:

- 40 L* es una base de Lewis neutra

$(L^*-H)^+_d$ es un ácido de Bronsted

A^d^- es un anión compatible no coordinado que tiene una carga de d^- , y

d es un número entero de 1 a 3.

- 5 El catión del compuesto iónico se puede seleccionar del grupo que consiste de cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

Los cationes adecuadamente preferidos incluyen cationes amonio sustituidos con trihidrocarbilo por ejemplo, trietilamonio, tripropilamonio, tri(n-butil)amonio y similares. También son adecuados cationes N,N-dialquilanilinio tales como cationes N,N-dimetilanilina.

- 10 Los compuestos iónicos preferidos utilizados como cocatalizadores son aquellos en donde el catión del compuesto iónico comprende una sal de amonio sustituida con hidrocarbilo y el anión comprende un borato sustituido con arilo.

Boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

trimetilamonio tetrafenilborato

trietilamonio tetrafenilborato,

tripropilamonio tetrafenilborato,

- 15 tri(n-butil)amonio tetrafenilborato,

tri(t-butil)amonio tetrafenilborato,

N,N-dimetilanilinio tetrafenilborato,

N,N-dietilanilinio tetrafenilborato,

trimetilamonio tetraquis (pentafluorofenil) borato,

- 20 trietilamonio tetraquis (pentafluorofenil) borato,

tripropilamonio tetraquis (pentafluorofenil) borato,

tri(n-butil) amonio tetraquis (pentafluorofenil) borato,

N,N-dimetilanilinio tetraquis (pentafluorofenil) borato,

N,N-dietilanilinio tetrakis (pentafluorofenil) borato.

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

Los cocatalizadores adecuados de este tipo se describen en el documento WO 98/27119.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

- 30 trifenil (hidroxifenil) borato

tri (p-tolil) (hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil) (hidroxifenil) borato

tris (pentafluorofenil) (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 como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquilo de sebo hidrogenado) metilamonio y similares.

- 5 Los cocatalizadores particularmente preferidos de este tipo son alquilamonio tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) boratos. Un cocatalizador particularmente preferido es bis (alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenil) borato.

- 10 Con respecto a este tipo de cocatalizador, un compuesto preferido es el producto de reacción de un alquilamonio tris(pentafluorofenil)-4-(hidroxifenil) borato y un compuesto organometálico, por ejemplo trietilaluminio o un aluminóxano tal como tetraisobutilaluminóxano.

Los catalizadores utilizados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden estar adecuadamente soportados.

Los materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o alternativamente se pueden utilizar soportes poliméricos, por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

- 15 El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el método de la presente invención es sílice. Los sílices adecuadas incluyen Ineos ES70 y sílices Grace Davison 948.

- 20 El material de soporte puede ser sometido a un tratamiento térmico y / o a un tratamiento químico para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Típicamente, los agentes de deshidratación químicos son hidruros metálicos reactivos, alquilos y haluros de aluminio. Antes de usarlo, el material de soporte puede ser sometido a tratamiento a 100 °C hasta 1000 °C y preferiblemente a 200 hasta 850 °C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

Los soportes porosos se tratan previamente preferiblemente con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto de organoaluminio y más preferiblemente un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente diluido.

- 25 El material de soporte se trata previamente con el compuesto organometálico a una temperatura de -20 °C a 150 °C y preferiblemente de 20 °C a 100 °C.

Catalizadores particularmente adecuados para uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención son complejos de metaloceno que han sido tratados con monómeros polimerizables. Nuestras solicitudes anteriores WO 04/020487 y WO 05/019275 describen composiciones de catalizador soportado en donde se utiliza un monómero polimerizable en la preparación del catalizador.

- 30 Monómeros polimerizables adecuados para uso en este aspecto de la presente invención incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, butadieno, y monómeros polares por ejemplo, acetato de vinilo, metacrilato de metilo. Los monómeros preferidos son aquellos que tienen 2 a 10 átomos de carbono en particular etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexeno.

Alternativamente, puede usarse una combinación de uno o más monómeros, por ejemplo de etileno y 1-hexeno.

- 35 El monómero polimerizable preferido es 1-hexeno.

El monómero polimerizable se utiliza de manera adecuada en forma líquida o, alternativamente se puede usar en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados incluyen por ejemplo heptano.

El monómero polimerizable puede ser añadido al cocatalizador antes de la adición del complejo de metaloceno o alternativamente, el complejo puede ser tratado previamente con el monómero polimerizable.

- 40 Los nuevos copolímeros de la presente invención se pueden preparar adecuadamente en procesos llevados a cabo ya sea en la suspensión o en la fase gaseosa.

- 45 Un proceso en suspensión típicamente utiliza un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de 0 °C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se hace sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Los diluyentes adecuados incluyen tolueno o alcanos tales como hexano, propano o isobutano. Las temperaturas preferidas son de 30 °C hasta 200 °C, pero preferiblemente de 60 °C a 100 °C. Se

utilizan ampliamente reactores de bucle en procesos de polimerización en suspensión.

Los nuevos copolímeros se preparan más adecuadamente en un proceso en fase gaseosa.

5 Los procesos en fase gaseosa para la polimerización de olefinas, especialmente para la homopolimerización y la copolimerización de etileno y alfa olefinas por ejemplo 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno se conocen bien en la técnica.

Las condiciones de operación típicas para la fase gaseosa son de 20 °C a 100 °C y más preferiblemente de 40 °C a 85 °C con presiones desde por debajo de la atmosférica hasta 100 bares.

10 Los procesos preferidos en fase gaseosa son aquellos que operan en un lecho fluidizado. Los procesos en fase gaseosa particularmente preferidos son aquellos que operan en "modo condensado" como se describe en los documentos EP 89691 y EP 699213, éste último siendo un proceso particularmente preferido.

Por "modo condensado" se entiende el "proceso de introducir a propósito una corriente de reciclaje que tiene un líquido y una fase gaseosa en un reactor de tal manera que el porcentaje en peso de líquido con base en el peso total de la corriente de reciclaje es típicamente mayor a 2,0 por ciento en peso".

15 Los nuevos copolímeros de la presente invención pueden prepararse 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 más preferida es 1-hexeno.

Por lo tanto, de acuerdo a otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen

- 20 (a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm³,
 (b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,
 (c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,
 (d) un módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y
 25 (e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) que satisface las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$$

comprendiendo dicho método la copolimerización de etileno y dichas alfa olefinas en presencia de un sistema catalizador como se ha descrito anteriormente.

30 Es una ventaja particular de los nuevos copolímeros de la presente invención que existe un excelente equilibrio entre el grado de ramificación de cadena larga como se indica por el Índice de Reología Dow (DRI) y la elasticidad en estado fundido (G'), que es una función tanto de la ramificación de cadena larga como de la distribución de peso molecular. Este equilibrio da lugar a una combinación ventajosa de propiedades deseadas en particular cuando se destina a aplicaciones de película.

35 Los copolímeros novedosos son por lo tanto particularmente adecuados para la producción de películas y láminas preparadas utilizando métodos tradicionales bien conocidos en la técnica. Ejemplos de tales métodos son el soplado de películas, fundición de la película y la orientación del producto parcialmente cristalizado. Las películas exhiben buena capacidad de procesamiento, propiedades ópticas y mecánicas mejoradas y buenas propiedades de sellado al calor.

Las películas en particular exhiben una excelente combinación al impacto de dardo, baja turbidez y alto brillo.

40 Las películas exhiben típicamente una turbidez que varía de 3 a 20 y un impacto de dardo (película de 25 μm) > 500 g, preferiblemente > 1000 g y más preferiblemente > 1500 g.

Las películas exhiben preferiblemente una turbidez de <10% y un brillo de > 60%.

Las películas también exhiben típicamente una presión en estado fundido en el intervalo 150 - 250 bares y preferiblemente en el intervalo de 160 - 190 bares cuando se extruden bajo las condiciones especificadas de extrusión por soplado de película con una línea de procesamiento de soplado de película CMG.

5 Las películas pueden ser adecuadas para una serie de aplicaciones, por ejemplo, industriales, de comercio minorista, envasado de alimentos, envasado de productos no alimenticios y aplicaciones médicas. Los ejemplos incluyen películas para bolsas, bolsas de ropa, bolsas de comestibles, bolsas de mercancías, bolsas de autoservicio, empaques de comestibles húmedos, para envolver alimentos, película elástica para estibas, para elaboración de bultos y envoltorios, forros industriales, sacos, bolsas de trabajo pesado, películas agrícolas, revestimientos de pañales.

10 Las películas pueden ser utilizadas como películas retráctiles, películas adhesivas, películas estirables, películas de sellamiento u otro tipo adecuado de película.

Los nuevos copolímeros de la presente invención son particularmente adecuados para uso en la fabricación de películas sopladas.

15 Por lo tanto, de acuerdo a otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película que comprende un copolímero de etileno y una alfa olefina que tiene

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm³,

(b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

(c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

20 (e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI),

y módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) que satisface las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$$

25 Las películas particularmente preferidas son aquellas que tienen un impacto de dardo (película de 25 μm) > 1000 g, una turbidez <10% y un brillo de > 60%, comprendiendo dicha película un copolímero de etileno y una alfa olefina que tiene

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm³,

(b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

(c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

30 (e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI),

y módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) que satisface las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$$

35 Por lo tanto, de acuerdo a otro aspecto de la presente invención, se proporciona películas preparadas mediante el uso de sistemas catalizadores de metaloceno, teniendo dichas películas un impacto de dardo (película de 25 μm) > 1000 g, una turbidez <10%, un brillo de > 60% y una presión en estado fundido en el intervalo de 150 - 250 bares cuando se extrude bajo las condiciones de soplado de película especificadas, con una línea de procesamiento de soplado de película CMG.

Las películas preferidas son aquellas que tienen un impacto de dardo > 1500 g.

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Preparación del catalizador

(a) Tratamiento de sílice con trietilaluminio (TEA)

- 5 Bajo agitación continua, se añadieron al reactor 1678 L de isohexano y 499 kg de sílice D948 (disponible a través de W. R. Grace). (La sílice había sido previamente calcinada bajo atmósfera de nitrógeno para alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,50 mmoles / g). A continuación se añadieron 24,3 kg de una solución de octastat 2000 (disponible a través de Octel) en pentano (2 g / l) y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se añadieron luego lentamente 853 kg de una solución de trietilaluminio al 12% (TEA) en isohexano durante 1 hora y se agitó la mezcla durante 1 hora más a 30 °C
- 10 Se filtró la suspensión y se lavó a fondo con isohexano antes de ser transferida a un secador. Se añadieron 24,3 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g / l) y se secó finalmente la mezcla a 60 °C al vacío.

El contenido de aluminio del sólido fue de 3,48% en peso.

(b) Preparación de componente 1 del catalizador

- 15 A 337 kg de una solución al 10,72% de $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2] [B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$ en tolueno se le añadieron durante 15 minutos 31,4 kg de solución de TEA al 12% en isohexano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para producir una solución del componente 1 del catalizador.

(c) Preparación de una mezcla de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ con 1-hexeno

A 109,5 kg de una solución al 9,94% de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ en heptano se le añadieron 83 kg de 1-hexeno.

- 20 (d) Preparación del catalizador soportado

Se introdujeron 499 kg de sílice / TEA anteriormente preparada en un reactor.

Se alimentó la solución preparada anteriormente del componente 1 del catalizador al reactor durante 45 minutos y después se agitó la mezcla durante 30 minutos más.

- 25 Se enfriaron luego los contenidos del reactor a 15 °C y se alimentó la solución preparada anteriormente de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ y 1-hexeno durante un periodo de 40 minutos, y luego se agitó adicionalmente la mezcla durante 2,5 horas. Durante la adición, aumentó la temperatura interna a un máximo de 26 °C.

- 30 A continuación se añadieron 57,6 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g / l) y se secó la mezcla a 45 °C durante 27 horas hasta que el contenido residual de disolvente en el catalizador fue de <1%. El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido de titanio era de 46,2 $\mu\text{moles/g}$, el contenido de boro era de 48 $\mu\text{moles/g}$ y el contenido de aluminio era de 2,92% en peso.

Ejemplo 2

La preparación del catalizador fue la misma que para el Ejemplo 1, excepto que la mezcla final se secó a 60 °C durante 15 horas.

- 35 El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido de titanio era de 46,6 $\mu\text{moles/g}$, el contenido de boro era de 49 $\mu\text{moles/g}$ y el contenido de aluminio era de 2,92% en peso.

Ejemplo 3

(a) Tratamiento de sílice con TEA

- 40 Bajo agitación continua, se añadieron a un reactor 1370 L de isohexano y 407 kg de sílice D948 (disponible a través de W. R. Grace). (La sílice había sido calcinada previamente bajo atmósfera de nitrógeno para alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,50 mmoles / g). A continuación se añadieron 19,8 kg de una solución de octastat 2000 (disponible a través de Octel) en pentano (2 g / l) y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se añadieron luego

ES 2 475 944 T3

lentamente 696 kg de una solución de TEA al 12% en isohexano durante 1 hora y se agitó la mezcla durante 1 hora más a 30 °C.

Se filtró la suspensión y se lavó a fondo con isohexano antes de ser transferida a un secador. Se añadieron 19,8 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g / l) y se secó finalmente la mezcla a 60 °C al vacío.

- 5 El contenido de aluminio del sólido fue de 3,52% en peso.

(b) Preparación del componente 1 del catalizador

A 391 kg de una solución al 9,24% de $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2] [B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$ en tolueno se le añadieron durante 15 minutos 30 kg de solución al 12% de TEA en isohexano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para producir una solución del componente 1 del catalizador.

- 10 (c) Preparación de una mezcla de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ con 1-hexeno

A 97,6 kg de una solución al 10,55% de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ en heptano se le añadieron 82,9 kg de 1-hexeno.

(d) Preparación de los catalizadores soportados

Se introdujeron 458 kg de la sílice / TEA anteriormente preparada en un reactor.

- 15 Se alimentó la solución preparada anteriormente del componente 1 del catalizador al reactor durante 45 minutos y después se agitó la mezcla durante otros 30 minutos.

Los contenidos del reactor se enfriaron luego a 15 °C y se alimentó luego la solución preparada anteriormente de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ y 1-hexeno durante un periodo de 40 minutos, y luego se agitó la mezcla adicionalmente durante 1 hora. Durante la adición, la temperatura interna aumentó hasta un máximo de 21 °C.

- 20 A continuación se añadieron 12 kg de octastat 2000 y se secó la mezcla a 45 °C durante 27 horas hasta que el contenido residual de disolvente en el catalizador fue de <1%. El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido de titanio era de 46,5 µmoles / g, el contenido de boro era de 51 µmoles / g y el contenido de aluminio era de 2,79% en peso.

Ejemplo 4

- 25 (a) Tratamiento de sílice con TEA

Bajo agitación continua, se añadieron a un reactor 1430 L de isohexano y 425 kg de sílice D948 (disponible a través de W. R. Grace). (La sílice había sido calcinada previamente bajo atmósfera de nitrógeno para alcanzar un nivel de grupos hidroxilo de 1,50 mmoles / g). A continuación se añadieron 20,7 kg de una solución de octastat 2000 (disponible a través de Octel) en pentano (2 g / l) y se agitó la mezcla durante 15 minutos. Se añadieron luego

- 30 lentamente 727 kg de una solución de TEA al 12% en isohexano durante 1 hora y se agitó la mezcla durante 1 hora más a 30 °C.

Se filtró la suspensión y se lavó a fondo con isohexano antes de ser transferida a un secador. Se añadieron 20,7 kg de una solución de octastat 2000 en pentano (2 g / l) y se secó finalmente la mezcla a 60 °C al vacío.

El contenido de aluminio del sólido fue de 3,45% en peso.

- 35 (b) Preparación del componente 1 del catalizador

A 333 kg de una solución al 9,24% de $[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2] [B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$ en tolueno se le añadieron durante 15 minutos 25 kg de solución al 12% de TEA en isohexano. La mezcla se agitó adicionalmente durante 15 minutos para producir una solución del componente 1 del catalizador.

(c) Preparación de una mezcla de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ con 1-hexeno

- 40 A 83 kg de una solución al 10,55% de $(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3-pentadieno)$ en heptano se le añadieron 70,6 kg de 1-hexeno.

(d) Preparación del catalizador soportado

Se introdujeron 477 kg de la sílice / TEA anteriormente preparada en un reactor.

Se alimentó la solución preparada anteriormente del componente 1 del catalizador al reactor durante 45 minutos y después se agitó la mezcla durante otros 30 minutos.

- 5 Los contenidos del reactor se enfriaron luego a 15 °C y se alimentó luego la solución preparada anteriormente de $(C_5Me_4SiMe_2N^iBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$ y 1-hexeno durante un periodo de 40 minutos, y luego se agitó la mezcla adicionalmente durante 1 hora. Durante la adición, la temperatura interna aumentó hasta un máximo de 21 °C.

- 10 A continuación se añadieron 12 kg de octastat 2000 y se secó la mezcla a 45 °C durante 27 horas hasta que el contenido residual de disolvente en el catalizador fue de <1%. El análisis del polvo seco resultante mostró que el contenido de titanio era de 40,7 $\mu\text{moles / g}$, el contenido de boro era de 42 $\mu\text{moles / g}$ y el contenido de aluminio era de 2,89% en peso.

Polimerización

- 15 La polimerización se llevó a cabo utilizando continuamente un reactor en fase gaseosa de lecho fluidizado de 5 m de diámetro, con una sección cilíndrica vertical de 15,8 m. Las condiciones de polimerización utilizadas se muestran en la Tabla 1 como sigue:

Tabla 1

Ejemplo	5	6	7
Catalizador	Ejemplo 3	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Temp. de la reacción (°C)	75,99	76,01	76,00
Presión de la reacción (barg)	19,09	19,08	19,08
Presión parcial de C2 (bar)	11,08	9,33	11,29
Presión parcial de H2 (bar)	0,03	0,03	0,03
Presión parcial de C6 (bar)	0,07	0,06	0,07
Presión parcial de C5 (bar)	1,69	2,40	2,40
Tiempo de residencia (h)	11,00	7,76	7,52
Tasa de condensación (% en peso)	0	4,2	5,8

Características del producto

Las características del producto se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Densidad (g / cm ²)	0,9199	0,9213	0,9198
MI ₂ (2,16 kg / 190°C)	1,17	1,37	1,15
DRI	0,256	0,321	0,233
DRI/MI ₂	0,219	0,234	0,203
G' (G" = 500Pa) Pa	43,5	47,3	42,5
[0,0225G' - 0,745]	0,235	0,320	0,211
[0,0197G' - 0,62]	0,236	0,311	0,217
[0,0225G' - 0,705]	0,273	0,359	0,251
Mw / Mn	3,7	4,0	3,8

Ejemplos comparativos

- 5 El documento WO 06/085051 anteriormente mencionado describe copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen distribuciones de peso molecular más amplias (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5. Estos copolímeros exhibieron un módulo elástico en estado fundido G' (G" = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa y una energía de activación de flujo (Ea) en el intervalo de 28 - 45 kJ / mol, pero que tenían cantidades bajas o moderadas de LCB. La Tabla 3 reporta la relación entre DRI y el índice en estado fundido para los copolímeros preparados en los ejemplos 2 - 6 de esta solicitud de patente (ejemplos comparativos CE2 - CE6) y muestra claramente que ninguno de estos copolímeros satisface la relación DRI / índice en estado fundido y el módulo elástico en estado fundido de los copolímeros de la presente invención.
- 10

Tabla 3

Ejemplos comparativos	CE2	CE3	CE 4	CE 5	CE6
Densidad (g / cm ²)	0,9194	0,9191	0,9181	0,9187	0,9184
MI ₂ (2,16 kg / 190°C)	1,2	1,1	0,95	1,28	1,17
DRI	0,898	1,152	2,118	1,142	0,797
DRI/MI ₂	0,748	1,047	2,229	0,892	0,681
G' (G" = 500 Pa) Pa	51	59	64	53	51
[0,0225G' - 0,745]	0,403	0,583	0,695	0,448	0,403
Mw / Mn	3,8	3,9	3,8	3,9	3,7

ES 2 475 944 T3

El índice en estado fundido (190 / 2,16) se midió de acuerdo con la norma ISO 1133.

- 5 La densidad se midió utilizando una columna de densidad de acuerdo con el método ISO 1872/1 excepto porque los materiales extrudidos para el índice en estado fundido se templaron en agua hirviendo durante 30 minutos. A continuación se enfrió en agua sin calentamiento adicional durante 60 minutos. Se tomaron 2 muestras, se lavaron con isopropanol y se colocaron en la columna de gradiente de densidad. El valor de densidad de la muestra que descendió más fue tomada después de 20 minutos.

Análisis de cromatografía de permeación en gel para la determinación de distribución del peso molecular

- 10 La distribución de peso molecular aparente y los promedios asociados, no corregidos por la ramificación de cadena larga, se determinaron por cromatografía de permeación en gel usando un equipo Waters 150CV, con 4 columnas HMW 6E Waters y un detector de refractómetro diferencial. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 135 °C, que se estabiliza con BHT, de una concentración de 0,2 g / litro y se filtró con un filtro de plata de 0,45 µm de Osmonics Inc. Se prepararon soluciones de polímero de una concentración de 1,0 g / litro a 160 °C durante una hora con agitación solo durante los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se fijó en 400 µl, y el caudal nominal fue de 1 ml / min.

- 15 Una calibración relativa se hizo utilizando 13 patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Patrón de 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	2950

- 20 El volumen de elución, V , se registró para cada uno de los patrones de PS. A continuación, se convirtió el peso molecular de PS en equivalentes de PE utilizando los siguientes parámetros de Mark Houwink, $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4}$, $\square_{ps} = 0,707$, $k_{pe} = 3,92 \times 10^{-4}$, $\square_{pe} = 0,725$. A continuación, se ajustó la curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se hacen con el software Millennium 3.2 de Waters.

Las fracciones de muy bajo peso molecular (por debajo de 1000 Daltons) se excluyeron de manera rutinaria en el cálculo del número de peso molecular promedio, M_n , y por lo tanto la polidispersidad de polímero, M_w / M_n , con el fin de mejorar la integración en el extremo bajo de la curva de peso molecular, lo que conduce a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y el cálculo de estos parámetros.

- 25 Análisis reológico dinámico

Para caracterizar el comportamiento reológico de los polímeros de etileno sustancialmente lineales, S Lai y G. W. Knight introdujeron (ANTEC '93 Proceedings, Insite^{MR} Technology Polyolefins (ITP) - New Rules in the Structure / Rheology Relationship of Ethylene & Olefin Copolymers, Nueva Orleans, Luisiana, mayo de 1993) una nueva medición reológica, el Índice de Reología Dow (DRI), que expresa un "tiempo de relajación normalizado como el resultado de ramificación de cadena larga" del polímero. S. Lai et al.; (Antec '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite^{MR} Technology Poliolefinas (ITP): Unique structure-Processing Relationships, páginas 1814 - 1815) definieron el DRI como el grado en que la reología de copolímeros de etileno-octeno conocida como ITP (Insite Tecnología Polyolefins de Dow) que incorpora ramificaciones de cadena larga en la cadena principal del polímero, se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales que se reporta que no tienen ramificaciones de cadena larga (LCB) por medio de la siguiente ecuación normalizada:

$$DRI = [365000 (\tau_0/\eta_0) - 1] / 10$$

en la que τ_0 es el tiempo de relajación característico del material y η_0 es la viscosidad de cizallamiento cero del material. El DRI se calcula por ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad dinámica del complejo vs. la frecuencia aplicada, por ejemplo 0,01 - 100 rads / s) como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.114.486 con la siguiente ecuación generalizada de Cross, es decir

$$\eta(\omega) = \eta_0 / [1 + (\omega \tau_0)^n]$$

en la que n es el índice de la ley de potencia del material, $\eta(\omega)$ y ω son la viscosidad medida del complejo y los datos de frecuencia aplicada, respectivamente.

Las mediciones reológicas dinámicas se llevan a cabo, de acuerdo con la norma ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha sido estabilizado térmicamente a 190 °C durante al menos 30 minutos antes de insertar la muestra moldeada por compresión apropiadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes) sobre las placas paralelas. Las placas se cierran luego con una fuerza normal positiva registrada en el medidor para asegurar un buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190 °C, las placas se comprimen ligeramente y se recorta el exceso de polímero en la circunferencia de las placas. Se requieren otros 10 minutos para alcanzar estabilidad térmica y para disminuir nuevamente la fuerza normal a cero. Es decir, todas las mediciones se llevan a cabo después de que las muestras han sido equilibradas a 190 °C durante unos 15 minutos y se corren cubiertas completamente con nitrógeno.

Dos experimentos de barrido de deformación (SS) se llevan a cabo inicialmente en 190 °C para determinar la deformación viscoelástica lineal que generaría una señal de esfuerzo de torsión que es mayor al 10% de la escala inferior del transductor, sobre el intervalo completo de frecuencia (por ejemplo, 0,01 a 100 rad / s). El primer experimento de SS se lleva a cabo con una frecuencia aplicada baja del orden de 0,1 rad / s. Esta prueba se utiliza para determinar la sensibilidad del esfuerzo de torsión a baja frecuencia. El segundo experimento de SS se lleva a cabo con una alta frecuencia aplicada de 100 rad / s. Esto es para asegurar que la deformación aplicada seleccionada está también dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no inducen cambios estructurales al polímero durante la prueba. Además, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una frecuencia aplicada baja del orden de 0,1 rad / s a la deformación seleccionada (según lo determinado por los experimentos de SS) para controlar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

Medición del módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) a 190 °C:

Luego se lleva a cabo el experimento barrido de frecuencia (FS) a 190 °C utilizando el nivel de deformación apropiadamente seleccionado anterior y los datos reológicos dinámicos así medidos se analizan luego utilizando el software del reómetro (es decir, el software Rheometrics RHIOS V4.4 o el software Orchestrator) para determinar el módulo elástico en estado fundido G' ($G'' = 500$ Pa) a un valor de referencia constante (500 Pa) del módulo de viscosidad de fusión (G'').

Características de la película

Las películas sopladas de 25 μ m de espesor se prepararon a partir de los copolímeros preparados en los Ejemplos 5 y 6. Los detalles de las condiciones de extrusión y las propiedades mecánicas y ópticas de las películas se dan a continuación en la Tabla 5.

50

ES 2 475 944 T3

Tabla 5

Copolímero	Ejemplo 5	Ejemplo 6
densidad del recocido (pellas) kg/cm ³	921,3	919,9
MI (2,16) g/10min (pellas)	1,43	1,24
<u>Parámetros de extrusión</u>		
Presión en estado fundido (bar)□	163	184
Temperatura de fusión (°C)□	216	216
Carga del motor (A)□	70	76
Velocidad del husillo (rpm)□	54	54
Temperatura del aire (°C)□	18	18
Salida específica (calculada a partir de la Salida/Carga del motor (kg/h/A))	0,71	0,66
<u>Propiedades mecánicas</u>		
Impacto de dardo (cabeza de dardo) g□	1550	1707
Resistencia al desgarro de Elmendorf (g / 25 μm)	MD	235
	TD	470
Esfuerzo de tracción hasta deformación (MPa)	MD	10,9
	TD	10,3
Esfuerzo de tracción hasta rotura (MPa)	MD	64,9
	TD	60,8
Alargamiento hasta rotura (%) (MPa)	MD	588
	TD	697
Módulo secante 1% (MPa)	MD	164
	TD	168
<u>Propiedades ópticas</u>		
turbidez (%)	8,8	6
brillo 45°(%)	62	69

Características de la extrusora y extrusión

ES 2 475 944 T3

Extrusora:

CMG (Costruzione Meccaniche Gallia) 1200 TSA

Diámetro del husillo 55 mm

Relación L / D del husillo 30

Diámetro del troquel / abertura 150/2.2 mm

Paquete de filtros liso

Extrusión:

Perfil de temperatura:

Husillo 200 / 210 / 210 / 210 / 210 °C

Troquel 210 / 210 / 220 / 225 °C

Salida 50 kg / h

Velocidad de despegue 30 m / min

Relación de soplado 2,5:1

Altura de la línea de enfriamiento 430 mm

Espesor de película 15 µm

- 5 El impacto de dardo se midió por la norma ASTM D1709 (Método A), la turbidez por la norma ASTM D1003, el brillo por la norma ASTM D2457, la resistencia al desgarramiento por la norma ASTM 1922 y propiedades de tracción según la norma ISO 1084.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo dicho copolímero

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm³, medida de acuerdo con la norma ISO 1872/1,

5 (b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

(c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) determinada por cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

10 (e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa), que satisfacen las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$$

2. Un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo dicho copolímero

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm³,

(b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

15 (c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) que satisfacen las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0197G' - 0,62$$

20 3. Un copolímero de etileno y una alfa olefina, teniendo dicho copolímero

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g/cm³,

(b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

(c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

25 (e) un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) que satisfacen las ecuaciones de

$$DRI > 0 \text{ y } DRI < 0,0225G' - 0,705$$

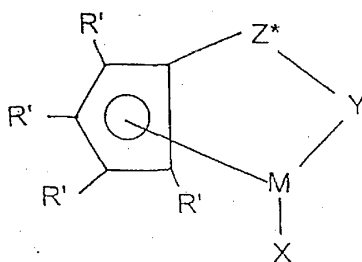
4. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la alfa olefina tiene de 4 a 12 átomos de carbono.

30 5. Un copolímero de acuerdo con la reivindicación 4 en donde la alfa olefina es 1-hexeno.

6. Un proceso para la preparación de copolímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la polimerización de etileno y una alfa olefina en presencia de un sistema catalizador de metaloceno.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en donde el sistema catalizador de metaloceno comprende un complejo de monociclopentadienil metaloceno.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 en donde el complejo de monociclopentadienil metaloceno tiene la fórmula:



en el que:

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

10 X es un grupo dieno neutro enlazado en modo η^4 que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

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

M es titanio o circonio 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:

15 R* en cada caso es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, dicho

R* teniendo hasta 10 átomos distintos 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.

9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 6 - 8 llevado a cabo en fase gaseosa.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado.

20 11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 en donde el proceso de polimerización se lleva a cabo en una operación en modo condensado.

12. Una película que comprende un copolímero de etileno una alfa olefina que tiene

(a) una densidad en el intervalo de 0,900 - 0,940 g / cm³,

(b) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C) en el intervalo de 0,01 - 50 g/10 min,

25 (c) una distribución de peso molecular (Mw / Mn) en el intervalo de 3,5 a 4,5,

(d) un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa) en el intervalo de 40 a 150 Pa, y

(e) un índice en estado fundido MI₂ (2,16 kg, 190 °C), un Índice de Reología Dow (DRI), y un módulo elástico en estado fundido G' (G'' = 500 Pa), que satisfacen las ecuaciones de

$$[DRI/MI_2] > 0 \text{ y } [DRI/MI_2] < 0,0225G' - 0,745$$

30 13. Una película de acuerdo con la reivindicación 12 que tiene un impacto de dardo (película de 25 μ m) > 1000 g, medido de acuerdo con la norma ASTM D 1709 (Método A), una turbidez < 10% medida mediante la norma ASTM D 1003 y un brillo de > 60%, medido mediante la norma ASTM D 2457.

14. Una película de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13 que tiene una presión en estado fundido en el intervalo de 150 - 250 bares cuando es extrudida bajo las condiciones especificadas de soplado de película por extrusión con una línea de procesamiento de soplado de película CMG.

5 15. Una película de acuerdo con la reivindicación 14 que tiene una presión en estado fundido en el intervalo de 160 - 190 bares cuando es extrudida bajo las condiciones especificadas de soplado de película por extrusión con una línea de procesamiento de soplado de película CMG.

16. Una película soplada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 - 15.