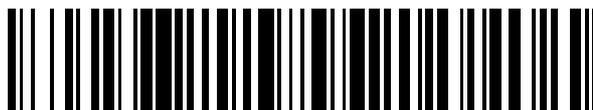


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 842**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.1999 E 04076235 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 1443062**

54 Título: **Copolímeros de etileno**

30 Prioridad:

07.01.1998 GB 9800245

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

19.08.2014

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 2 486 842 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 de etileno

La presente invención se relaciona con nuevos polímeros y en particular con nuevos copolímeros que tienen una amplia distribución de peso molecular, tenacidad y capacidad para el procesamiento mejorada.

5 En años recientes 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 generalmente mayor actividad que los catalizadores Ziegler tradicionales y normalmente se describen como catalizadores que son de sitio único en la naturaleza. Debido a su naturaleza de sitio único los copolímeros de poliolefina producidos por catalizadores de metaloceno son frecuentemente bastante uniformes en su estructura molecular. Por ejemplo, en
10 comparación con los tradicionales materiales producidos por Ziegler, tienen distribuciones de peso molecular relativamente estrechas (MWD) y distribución de la ramificación de cadena corta estrecha (SCBD). Aunque ciertas propiedades de los productos metaloceno son realizadas por MWD estrecha, a menudo se encuentran dificultades en el procesamiento de estos materiales en artículos y películas útiles en relación con los materiales producidos de Ziegler. Además, la naturaleza uniforme de la SCBD de materiales producidos a partir de metaloceno no permite
15 fácilmente obtener ciertas estructuras.

Una metodología para mejorar la capacidad para el procesamiento ha sido la inclusión de ramificación de cadena larga (LCB), lo cual es particularmente deseable desde el punto de vista de mejorar la capacidad para el procesamiento sin dañar propiedades ventajosas. Las patentes de los Estados Unidos Nos. 5,272,236; 5,278,272; 5,380,810; y EP 659,773, EP 676,421, se relacionan con la producción de poliolefinas con ramificación de cadena
20 larga.

Otra metodología es la adición de los auxiliares de procesamiento de polímero al polímero antes de la fabricación en películas o artículos. Esto requiere un procesamiento adicional y es costoso.

Una metodología diferente al problema ha sido hacer composiciones que son combinaciones o mezclas de materiales poliméricos individuales con el objetivo de maximizar las propiedades beneficiosas del componente dado mientras que minimiza sus problemas de procesamiento. Esto también requiere de procesamiento extra que incrementa el coste de los materiales producidos. Las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4,598,128; 4,547,551; 5,408,004; 5,382,630; 5,382,631; y 5,326,602; y WO 94/22948 y WO 95/25141 se relacionan con mezclas típicas.
25

Otra manera de proveer una solución para los problemas de capacidad para el procesamiento y para variar la SCBD ha sido el desarrollo de varios procesos en cascada, donde el material es producido por una serie de polimerizaciones bajo diferentes condiciones de reactor, tal como en una serie de reactores. Esencialmente, se produce un material similar en algunas formas a una mezcla, con una modalidad mayor que uno para diversas propiedades físicas, tales como la distribución de peso molecular. Mientras las composiciones de poliolefina con características de capacidad para el procesamiento superiores se pueden producir de esta manera, estos métodos son costosos y complicados con respecto al uso de un reactor individual. Se divulgan procesos de interés en la
30 Patente de los Estados Unidos No. 5,442,018, la WO 95/26990, la WO 95/07942 y la WO 95/10548.

Otra metodología potencialmente factible para mejorar la capacidad para el procesamiento y variando la SCDB ha sido la utilización de un catalizador multicomponente. En algunos casos, se utilizan para producir un material multimodal un catalizador que tiene un catalizador de metaloceno y un catalizador Ziegler-Natta convencional sobre el mismo soporte. En otros casos se han utilizado dos catalizadores de metaloceno en las polimerizaciones de poliolefinas. Se producen componentes de diferentes pesos y composiciones moleculares en un reactor individual que opera bajo un conjunto individual de condiciones de polimerización. Se producen componentes de diferentes pesos y composiciones moleculares en un reactor individual operando bajo un conjunto individual de condiciones de polimerización. Esta metodología es difícil desde el punto de vista del control del proceso y preparación del catalizador. Los sistemas catalíticos se divulgan en la WO 95/11264 y la EP 676,418.
35

La WO96/04290 enseña el uso de los complejos de metaloceno preferidos de esta invención para hacer copolímeros de etileno. En particular, los Ejemplos 44 y 45 enseñan la preparación del polímero usando técnicas en fase gaseosa. Los ejemplos enseñan solamente operación para una hora o menos en modo de lote y no se dan detalles de la composición del lecho de polímero original.
40

La US 5462999 y la US 5405922 enseñan la preparación de copolímeros de etileno en la fase gaseosa utilizando catalizador de metaloceno soportado en sílica. Se cree, sin embargo, que los productos producidos siguiendo los ejemplos no contendrán ramificación de cadena larga y, en particular, tendrán valores más bajos para los parámetros $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$ y $\delta(\text{MS})/\delta(\log \gamma)$ que se reivindica aquí.
45

La EP 676421 también enseña la preparación de copolímeros en fase gaseosa utilizando un catalizador de metaloceno soportado. Los productos producidos en los ejemplos de esta patente en general tienen también valores más bajos para los parámetros $\delta(\text{MS})/\delta(\text{P})$ y $\delta(\text{MS})/\delta(\log \gamma)$ que se reivindica aquí.
50

55

La EP 452920 y la EP495099 enseñan la producción de copolímeros de etileno utilizando catalizadores de metalloceno. Una vez más se cree que los ejemplos contenidos dentro del mismo no producirán productos con algunas o todas de las características deseables mencionadas a continuación.

5 Sería deseable ser capaz de producir una composición de copolímero de poliolefina que es muy fácil de procesar y el cual es producido usando un sistema de catalizador de metalloceno único soportado preferiblemente en un proceso de polimerización utilizando un reactor individual, preferentemente en fase gaseosa, operando de forma semicontinua o, preferiblemente, de forma continua bajo un conjunto único de condiciones del reactor.

También sería deseable producir polímeros que tienen la capacidad para el procesamiento y resistencia al impacto similares a polietileno de baja densidad altamente ramificado (LDPE).

10 También sería altamente deseable producir polímeros que tienen las propiedades anteriores las cuales pueden ser adecuadas para su uso en aplicaciones de película de polietileno de baja densidad.

15 Hemos encontrado ahora que pueden ser preparados copolímeros de etileno y alfa olefinas que tienen capacidad para el procesamiento mejorada y que exhiben características específicas de resistencia a la fusión. Tales copolímeros se preparan ventajosamente usando un sistema catalizador de metalloceno único usando un reactor en lecho fluidizado en fase gaseosa individual.

Así, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se provee un copolímero de etileno y una o más alfa olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono teniendo dicho copolímero:

(a) una energía de activación de flujo, E_a , de valor mayor que o igual a 40 kJ/mol y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ y un M_w/M_n que satisfacen la relación:

$$20 \quad \log [\delta(MS)/\delta(\log \gamma)] \geq 0.6 \log (M_w/M_n) + 0.3$$

en donde M_w/M_n es la relación de peso molecular promedio al peso molecular en número medido por cromatografía en gel, donde MS es la resistencia a la fusión del copolímero en cN y γ la rata de desgarre del copolímero en seg^{-1} . E_a se mide por reometría dinámica. Alternativamente, los polímeros pueden ser definidos por:

(a) una energía de activación de flujo, E_a , de valor mayor que o igual a 40 kJ/mol y

25 (b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ y M_w/M_n que satisfacen la relación:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0.12 M_w/M_n$$

en donde M_w/M_n es la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular en número medido por cromatografía en gel y donde P es la presión de extrusión del copolímero en MPa. E_a es medido por reometría dinámica.

30 El polímero puede ser definido por:

(a) un valor g' de ramificación de cadena larga de menos de o igual a 0.9 y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ y una energía de activación de flujo E_a satisfacen la relación:

$$\text{Log} [\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7 - 2.4 \log (E_a)$$

en donde E_a es medido por reometría dinámica.

35 Tales polímeros también pueden ser definidos por:

(a) un valor g' de ramificación de cadena larga d menos de o igual a 0.9 y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ y una energía de activación de flujo E_a satisfacen la relación:

$$\text{Log} [\delta(MS)/\delta(\log \gamma)] \geq 2.75 - 1.25 \log (E_a)$$

en donde E_a es medido por reometría dinámica.

Los copolímeros de la presente invención que se han descrito anteriormente exhiben considerables ventajas de tasas cuando se procesan para uso comercial. Por lo tanto en relación a los productos conocidos hasta la fecha los copolímeros de la presente invención pueden procesarse a menor temperatura de fusión con una menor presión de fusión y menor consumo de energía que para los polímeros previamente conocidas de índice de fusión equivalente.

5 Alternativamente para las mismas condiciones externas se pueden lograr mayores rendimientos.

El parámetro g' de ramificación de cadena larga, se puede calcular a partir de datos de viscosimetría en línea de datos de cromatografía de permeación por gel (GPC).

10 Aunque la presente invención no se limita en todos sus aspectos a copolímeros que poseen ramificaciones de cadena larga, es preferible que todos los copolímeros de la presente invención tengan esta característica. En tales casos, el valor del parámetro g' de la ramificación de cadena larga para todos los copolímeros de la presente invención debe ser menor de 0.9, preferiblemente menor de 0.8, o alternativamente, preferiblemente mayor de 0.5. Preferiblemente, el parámetro cae en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 0.9, preferiblemente en el rango de 0.55 a 0.85, más preferiblemente en el rango de aproximadamente 0.6 a aproximadamente 0.8 y lo más preferiblemente en el rango de 0.65 a 0.8.

15 En cuanto a la resistencia a la fusión (MS), presión de extrusión (P) y la rata de desgarre (γ) se refiere a los parámetros, los métodos de medición de estos para polímeros son bien conocidos por los expertos en la técnica. Al medir el parámetro MS es posible construir, por ejemplo, relaciones gráficas que permiten que se calculen las dos funciones derivadas $\delta(MS)/\delta(P)$ y $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$. La resistencia de fusión (MS) y la presión de extrusión a velocidad de desgarre de 500/S también pueden ser calculadas de esta manera. Aunque la presente invención no se limita en

20 todos sus aspectos a copolímeros en los que una o ambas de estas funciones derivadas son un parámetro crítico, es preferible que todos los copolímeros de la presente invención cumplan al menos uno y preferiblemente ambas de las siguientes restricciones numéricas. En cuanto se refiera a la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$, esta debe ser mayor que 0.6, deseablemente mayor que 0.65, más deseablemente mayor que 0.7 y lo más deseablemente mayor que 0.80. Preferiblemente, el valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ debe estar en el rango mayor que 0.6 a menos de 1.5, más preferiblemente de 0.65 a menos de 1.4, incluso más preferiblemente de 0.7 a 1.3 y lo más preferiblemente de 0.8 a 1.2.

La función derivada $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ debe ser mayor que 7.5, deseablemente 7.75 o mayor y más deseablemente 8.0 o mayor. Preferiblemente, el valor de esta función derivada cae en el rango de mayor que 7.5 a 15.0, más preferiblemente de 7.75 a 13.0 y más preferiblemente 8.0 a 12.0.

30 Los copolímeros de acuerdo con la presente invención también pueden definirse con respecto a la energía de activación E_a tal como se mide por reometría dinámica.

El parámetro M_w/M_n es calculado a partir de los valores correspondientes para el peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n a su vez obtenidos a partir de cromatografía de permeación en gel. Aunque la presente invención no está limitada en todos sus aspectos a copolímeros en los que este parámetro es

35 crítico, es preferible que todos los copolímeros de la presente invención deban tener un valor de M_w/M_n de menos de 8, preferiblemente menos de 7, más preferiblemente menos de 6.5 y lo más preferiblemente menos de 6.

En cuanto a otras características de los copolímeros de la presente invención, la densidad de estos materiales debe estar en el rango de 0.8 a 1.0, preferiblemente de 0.85 a 0.95 y lo más preferiblemente desde 0.91 a 0.93. Es preferible que la relación de flujo de fusión del polímero medido a una carga de 2.16 kg mediante técnicas estándar

40 está en el rango de 0.01 a 100 y más preferiblemente en el rango de 0.1 a 10 $dg \cdot min^{-1}$. Típicamente, el peso molecular promedio en peso del material está en el rango de 25,000 a 500,00, preferiblemente 50,000 a 250,000 y más preferiblemente de 80,000 a 200,000. Para los copolímeros de la presente invención, es preferible que estén comprendidos de entre 2 y 30% en peso, más preferiblemente entre 5 y 20% en peso de unidades derivadas del comonomero precursor.

45 Los copolímeros más preferibles de la presente invención parecen estar caracterizados por distribuciones de peso molecular (tal como se midió por cromatografía de permeación en gel) que muestran grados variables de desviación de la unimodalidad. En algunos casos, estas características no unimodales se manifiestan en bimodalidad claras o aún más distribuciones complejas indicativas de incluso órdenes superiores de modalidad. Esta propiedad es la que, en particular, se ha visto antes en conexión con el catalizador de sitio único que opera en un entorno de reacción

50 único.

Los copolímeros de la presente invención se preparan adecuadamente por polimerización continua de los monómeros requeridos en la presencia de un sistema catalizador de metaloceno único en un reactor individual. Por el término polimerización continua se entiende un proceso que por lo menos durante un período de tiempo significativo es operado con alimentación continua de monómeros al reactor en paralelo con la retirada continua o

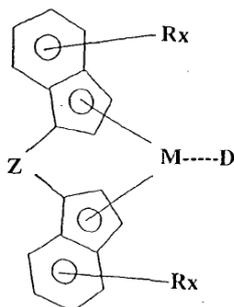
55 periódica del producto copolímero. Preferiblemente, la polimerización continua se efectúa en la fase gaseosa a temperatura elevada en la presencia de un lecho fluidizado de partículas de polímero y de reciclaje continuo de

monómeros sin reaccionar alrededor de un bucle que une a la entrada y la salida del reactor que contiene el lecho fluidizado. Ejemplos de dos metodologías posibles se describen en la EP 89691, la US 53527947 y la US 5541270. La EP 699213 también ilustra una posible metodología y de nuevo el texto completo de esta publicación se incorpora por referencia. El sistema catalizador de metaloceno comprende un complejo de metaloceno y cocatalizador de activación, que en el caso de un proceso en fase gaseosa es preferiblemente soportado sobre un vehículo inerte (por ejemplo, sílica). El sistema catalizador puede ser opcionalmente prepolimerizado y/o utilizado en la presencia de un devorador de alquilo de metal del Grupo IIIa, tal como un alquilo de aluminio.

Complejos de metaloceno adecuados que pueden ser utilizados para preparar los copolímeros de la presente invención comprenden aquellos complejos organometálicos del Grupo IVB (es decir, el grupo del titanio) que tiene entre uno y tres indenil cilopentadienilos enlazados a η^5 o ligandos de fluorenilo. Mientras que estos ligandos pueden ser no sustituidos o sustituidos en una o más de sus átomos de carbono con un sustituyente, incluyendo pero no limitado a grupos alquilo que tienen de uno a diez átomos de carbono, los complejos de metaloceno más preferidos son aquellos donde al menos dos de los ligandos ciclopentadienilo, indenilo y fluorenilo están conectados entre sí por un grupo haciendo puente divalente, por ejemplo un grupo alquilenilo que tiene de uno a ocho átomos de carbono o el correspondiente silileno, derivados de germanileno. Estos grupos alquilenilo, silileno y germanileno pueden a su vez ser sustituidos en la estructura de carbono y silicio. Alternativamente el puenteado se puede efectuar mediante el uso de un grupo fosfino o amino divalente siendo satisfecha la tercera valencia de cada uno por un grupo alquilo que tiene entre uno y ocho carbonos o fenilo (bien sea sustituido o no sustituido).

Los ligandos de indenilo o fluorenilo en tales complejos pueden estar también en la forma de sus derivados hidrogenados.

Complejos de metaloceno más preferidos son aquellos que tienen la siguiente fórmula general:



en donde

M es titanio, zirconio o hafnio

D es un dieno conjugado estable opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo, grupos sililo, grupos hidrocarbilsililo, grupos sililhidrocarbilo o mezclas de los mismos, o puede contener una funcionalidad de base de Lewis, dicho D que tiene de 4 a 40 átomos de no hidrógeno y formando un complejo π con M,

Z es un grupo que hace puente que comprende un grupo alquilenilo que tiene de 1-20 átomos de carbono o un grupo dialquil sililo o germanilo o alquil fosfino o radical amino,

R es hidrógeno o alquilo que tiene de 1-10 átomos de carbono, y x es 1-6.

Los complejos de metaloceno más preferidos en esta familia son aquellos donde, como se evidencia por difracción de rayos X o RMN, el ligando D tiene un enlace tipo π con el átomo M en modalidad η^3 . Dichos complejos de metaloceno se caracterizan por el átomo M que se encuentra en el estado de oxidación +2.

Los complejos preferidos son aquellos en donde M es zirconio y Z es etileno (CH₂CH₂).

El ligando D es escogido más preferiblemente del grupo:

s-trans- η^4 -difenil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditoluil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -2,4-hexadieno; s-cis- η^4 -2,4-hexadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-ditoluil-1,3-butadieno; y s-cis- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieni, dicho grupo dieno s-cis que forma un complejo π tal como se define aquí con el metal.

Particularmente adecuados son los dienos sustituidos externamente, en particular los butadienos sustituidos de 1,4-difenilo.

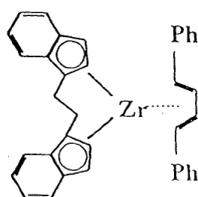
La preparación de estos complejos se describe extensamente en WO 96/04290 que también lista ejemplos de representantes adecuados para uso en la presente invención.

- 5 Cuando el grupo dieno D tiene una funcionalidad de base de Lewis puede ser escogido de los siguientes grupos:

- NR₂, -PR₂, - AsR₂, - OR, - SR

Dienos particularmente preferidos de este tipo son dienos sustituidos de dialquilamino fenilo, por ejemplo, 1-fenil-4(N,N¹-dietilamino fenilo)1,3-butadieno.

El complejo más preferido es etilén bis(indenil) zirconio (II) 1,4-difenil-butadieno que tiene la siguiente fórmula:



10

También se prefiere el análogo hidrogenado – etilén bis(tetrahidroindenilo) zirconio (II) 1,4-difenil butadieno.

15 Los cocatalizadores de activación adecuados para uso con los complejos de metaloceno anteriores son preferiblemente tri(hidrocarbilo)boranos en particular trialquilboranos o triarilboranos. La mayoría de los cocatalizadores preferidos son compuestos de tri(aril) boro perfluorados y más especialmente tris(pentafluorofenil)borano. Otros activadores incluyen las sales borato de un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón a uno de los ligandos en el complejo de metaloceno. El alcance potencial de ambos tipos de estos activadores se ilustra en WO 96/04290 de la cual se incorporan aquí como referencia las secciones relevantes.

20 Otro tipo de activador adecuado para uso con los complejos de metaloceno de la presente invención son los productos de reacción de (A) compuestos iónicos que comprenden un catión y un anión en donde el anión tiene al menos un sustituyente que comprende una unidad estructural que tiene un hidrógeno activo y (B) un compuesto organometálico o metaloide en donde el metal o metaloide es de los Grupos 1-14 de la Tabla Periódica.

Los activadores adecuados de este tipo se describen en WO 98/27119.

25 Un activador particular preferido de este tipo es el producto de reacción obtenido de boratos de alquilamonio tris (pentafluorofenil)4-(hidroxifenil) y trialquilaminas. Por ejemplo, un activador preferido es el producto de reacción de borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenilo) y trietilamina.

La relación molar del complejo de metaloceno a activador empleado en el proceso de la presente invención puede estar en el rango de 1:10000 a 100:1. Un rango preferido es de 1:5000 a 10:1 y más preferiblemente de 1:10 a 10:1.

30 El sistema catalizador de metaloceno adecuado para uso en la presente invención está soportado más adecuadamente. Típicamente, el soporte puede ser cualquier sólido inerte orgánico o inorgánico. Sin embargo Se prefieren los soportes particularmente porosos tales como talco, óxidos inorgánicos y materiales de soporte resinosos tales como poliolefinas que tienen ventajas bien conocidas en catálisis. Materiales de óxidos inorgánicos adecuados que pueden ser usados incluyen óxidos de metales de los Grupos 2, 13, 14 o 15 tales como sílica, alúmina, sílica-alúmina y mezclas de los mismos. Otros óxidos inorgánicos que pueden ser empleados bien sea
35 solos o en combinación con la sílica, alúmina o sílica-alúmina son magnesia, titanía o zirconia. Se pueden emplear otros materiales de soporte adecuados, tales como poliolefinas finamente divididas tales como polietileno.

El material de soporte más preferido para uso con los catalizadores soportados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención es sílica. Las sílicas adecuadas incluyen sílicas Crossfield ES70 y Davidson 948.

40 Es preferible que la sílica se seque antes de su uso y esto se lleva a cabo típicamente por calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo entre 200 y 850 grados C.

En otro aspecto de la presente invención copolímeros de etileno y una o más alfa-olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono pueden prepararse en la presencia de un catalizador de metaloceno único que comprende

un complejo de metalloceno y un cocatalizador de activación en donde el cocatalizador de activación no es un alquil aluminoxano por ejemplo metil aluminoxano (MAO)

5 Los copolímeros de la presente invención son copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas que tiene de tres a veinte átomos de carbono. Preferiblemente, la alfa-olefina tiene entre tres y diez átomos de carbono lo más preferiblemente tres y ocho. Ejemplos de las alfa-olefinas más preferidas incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno. Particularmente adecuados son los copolímeros de etileno con 1-hexeno o 4-metil-1-penteno.

10 Los artículos fabricados hechos de los nuevos polímeros de la presente invención se pueden preparar usando técnicas de procesamiento de poliolefinas convencionales. Artículos adecuados de este tipo incluyen la película (por ejemplo, fundido, soplado, etc.) fibras y artículos moldeados (por ejemplo, producidos utilizando moldeo por inyección, moldeo por soplado o procesos de rotomoldeo).

También son posibles otras composiciones útiles que comprenden los nuevos polímeros de la presente invención y al menos otro polímero natural o sintético. Tales composiciones se pueden formar por métodos convencionales, por ejemplo mezcla en seco. Otras técnicas de procesamiento adecuados pueden ser utilizadas para preparar tales composiciones que comprenden los nuevos polímeros de la presente invención.

15 Los polímeros novedosos de la presente invención se pueden usar adecuadamente para la manufactura de películas y los detalles específicos de las propiedades de la película se dan en los ejemplos a continuación.

20 En particular, los nuevos polímeros de la presente invención pueden usarse para preparar películas que tienen un valor de impacto del dardo tal como se midió por ASTM D1709 (método A) de más de 100 y hasta aproximadamente 2000. Tales películas comprenden copolímeros de la invención de densidad de 0.910 - 0.930, un valor de $I_{21}/I_2 \geq 35$ y un valor de g^1 de ramificación de cadena larga de menos de o igual a 0.9. Además los copolímeros exhiben las características de resistencia a la fusión definidas en detalle anteriormente.

En particular, exhiben un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ de > 0.6 . Alternativamente, pueden exhibir también un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ y el flujo de activación E_a de

$$\log[\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7 - 2.4 \log E_a.$$

25 tales polímeros exhiben también una E_a de activación de flujo de ≥ 40 .

La presente invención se ilustrará ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos y Figuras que representan la preparación de copolímeros de acuerdo con la presente invención y una comparación con materiales de la técnica anterior disponibles comercialmente.

La Figura 1 muestra la variación en la resistencia a la fusión (MS) con la presión de extrusión a 190°C.

30 La Figura 2 muestra la variación en la resistencia a la fusión (MS) con la rata de desgarre a 190°C.

La Figura 3 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(P)$ con la tasa de flujo de fusión (2.16 Kg) a 190°C

La Figura 4 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ con la tasa de flujo de fusión (2.16 Kg) a 190°C.

La Figura 5 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(P)$ con M_w/M_n a 190°C

La Figura 6 muestra la variación en la $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ con M_w/M_n a 190°

35 La Figura 7 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(P)$ con el parámetro g^1 de ramificación de cadena larga a 190°C.

La Figura 8 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ con el parámetro g^1 de ramificación de cadena larga a 190°C.

La Figura 9 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(P)$ con energía de activación de flujo (E_a) a 190°C.

La Figura 10 muestra la variación en $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ con energía de activación de flujo (E_a) a 190°C.

40 La Tabla 2 expone un rango de información física relevante para siete ejemplos de acuerdo con la presente invención y ejemplos de once materiales de la técnica anterior disponibles o representativos comercialmente.

Los términos 'Exceed', 'Affinity', y 'Dowlex' son marcas registradas y aquí son reconocidas como tal. Affinity FM1570, Exceed ML27MAX, Exceed 350D60, Dowlex 2045, NTA 101, LL7206AF, LL7209AA, LD 5320AA, LD 5310AA, y

Borealis LE 65 92 son todos productos disponibles comercialmente cuyo origen será conocido para los expertos en la técnica. EBI/Zr(IV)/MAO es un material experimental producido de acuerdo con la EP 676421.

Los siguientes procedimientos analíticos se utilizaron con el fin de caracterizar los nuevos polímeros de la presente invención y comparar dichos polímeros con la técnica anterior y con materiales disponibles comercialmente.

5 1. Caracterización reológica

1.1 Reometría Capilar

10 Las viscosidades capilares de desgarre de los polímeros se midieron a 190°C, utilizando un reómetro capilar de doble taladro Rosand RH 7, con dos troqueles de diámetro de 1.0 mm: uno con una longitud de troquel de 16 mm, mientras que el otro tiene una longitud de troquel (cero) de 0.25 mm. El ángulo de entrada del troquel para ambos troqueles es de 190°. Todos los datos son corregidos para los efectos de las presiones de entrada y salida del troquel (corrección de Bagley) y del flujo no Newtoniano ((corrección de Rabinowitsch). La viscosidad de desgarre a velocidad de desgarre de 500/S, $\eta(500/S)$ se extrae entonces de la curva de flujo corregida.

1.2 Reometría Extensional Rheotens

15 La resistencia de fusión del polímero es medido a 190°C, usando un reómetro extensional Göttfert Rheotens en conjunción con un Reómetro Capilar Rosand RH 7. Esto se logra mediante la extrusión del polímero a una presión constante (P) a través de un troquel de 1.5 mm de diámetro y 30 mm de longitud, con un ángulo de de entrada de 90°.

20 Una vez que se selecciona una presión de extrusión determinada, el pistón del reómetro capilar se desplazará a través de su barril de 15 mm de diámetro a una velocidad que es suficiente para que se mantenga la presión constante utilizando el sistema de presión constante del reómetro. La rata nominal de desgarre ($\dot{\gamma}$) para una presión de extrusión dada puede entonces ser computada para el polímero a la presión seleccionada.

25 El material extrudido es estirado con un par de ruedas dentadas a una velocidad de aceleración (V). La aceleración varía desde 0.12 hasta 1.2 cm/s² dependiendo de las propiedades de flujo del polímero bajo prueba. La fuerza de estirado (F) experimentada por el extruido es medida con un transductor y registrada en un registrador gráfico junto con la velocidad de estirado. La fuerza máxima en la rotura se define como resistencia de fusión (**MS**) a una presión de extrusión constante (**P**) o a su correspondiente velocidad de extrusión ($\dot{\gamma}$). Tres o cuatro presiones de extrusión (6, 8, 12, 16 MPa) se seleccionan típicamente para cada polímero en función de sus propiedades de flujo. Para cada presión de extrusión, se realiza un mínimo de 3 mediciones de MS y se obtiene entonces un valor MS promedio.

30 Las funciones derivadas de la presión de extrusión y la resistencia de fusión dependiente de la rata de desgarre, $\delta(\mathbf{MS})/\delta(\mathbf{P})$ y $\delta(\mathbf{MS})/\delta(\log \dot{\gamma})$, se computan para cada polímero a partir de las pendientes de las gráficas de la MS promedio frente a la presión y frente a la rata de desgarre respectivamente. La resistencia a la fusión y la presión de extrusión a una rata de desgarre de 500/s, (**MS**(500/s), **P**(500/s) respectivamente, también se computaron a partir de estas gráficas. (Véase Figuras 1-2).

1.3 Rata de flujo de fusión (2.16 kg)

35 La rata del flujo de fusión (MFR) de los polímeros se midió bajo condiciones que se ajustan a los procedimientos ISO 1133 (1991) y BS 2782:PART 720A:1979. Se registra el peso del polímero extruido a través de un troquel de 2.095 mm de diámetro, a una temperatura de 190°C, durante un período de tiempo de 600 segundos y bajo una carga estándar de 2.16 kg.

2 Caracterización de la estructura Molecular

40 Se han desarrollado diversas técnicas (por ejemplo, 13C RMN, GPC/LALLS, GPC/viscosidad intrínseca, GPC/viscosimetría en línea y energía de activación de flujo reológico, etc.) para indicar la presencia de ramificaciones de cadena larga en los polímeros.

2.1 Mediciones de distribución del peso molecular (M_w/M_n) y ramificación de cadena larga (LCB) mediante GPC/viscosimetría en línea.

45 La distribución del peso molecular se determinó por cromatografía de permeación en gel/viscosimetría en línea (GPC/OLV) utilizando un Waters 150CV. El método seguido se basó en lo descrito por J. Lesec et al, Journal of Liquid Chromatography, 17, 1029 (1994). Es bien conocido por los expertos en el arte que esta técnica puede proveer una estimación de ramificación de cadena larga (LCB) contenida como una función del peso molecular. Aunque es posible interpretar los datos en términos del número de ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono, un procedimiento alternativo consiste en interpretar los datos en términos del parámetro g' que es la relación de la viscosidad intrínseca medida a la de un polímero lineal que tiene el mismo peso molecular. Moléculas

lineales muestran g' de 1, mientras que valores inferiores a 1 indican la presencia de LCB. Como siempre, la confiabilidad de las determinaciones de LCB se puede fortalecer en gran medida por la combinación de los resultados de varias técnicas en lugar de depender de un único método.

5 Los valores promedio de g' se calcularon a partir de la ecuación $\langle g' \rangle_{LCB} = [\eta]/[\eta]_{lin}$ donde $[\eta] = \sum(w_i [\eta]_i)$, y $[\eta]_{lin} = \sum(w_i [\eta]_{i,lin})$

10 donde w_i es la fracción en peso, $[\eta]_i$ son viscosidades intrínsecas medidas de las fracciones de polímero ramificada de cadena larga, y $[\eta]_{i,lin}$ son las viscosidades intrínsecas de los polímeros lineales equivalentes del mismo peso molecular para cada corte, todo calculado a partir de los datos del corte del experimento GPC/OLV. El cálculo del promedio se llevó a cabo sobre el rango de peso molecular para lo cual podrían hacer medidas confiables de $[\eta]_i$. Los datos no fueron corregidos para ninguna contribución a g' debido a la ramificación de cadena corta. Se calcularon de la manera normal una distribución de peso molecular corregido para LCB y promedios de peso molecular corregidos para LCB. Para algunos análisis de polímeros que se sabe que no contienen LCB, no se utilizó el viscosímetro en línea y se reportan los datos no corregidos y por lo tanto para estos no se da valor de LCB $\langle g' \rangle$.

Medición de la energía de activación (E_a) del flujo

15 Las mediciones reológicas se llevaron a cabo en un Rheometrics RDS-2 con placas paralelas de 25 mm de diámetro en el modo dinámico. Inicialmente se llevaron a cabo dos experimentos de barrido de tensión (SS) para determinar la tensión viscoelástica lineal que podría generar una señal de torque que es mayor que 10% de la escala completa (2000 g-cm) del transductor sobre la frecuencia completa (por ejemplo 0.01 a 100 rad/s) y rangos de temperatura (por ejemplo 170° a 210°C). El primer experimento de SS se llevó a cabo a la temperatura de prueba más alta (por ejemplo 210°C) con una baja frecuencia aplicada de 0.1 rad/s. Esta prueba se utiliza para determinar la sensibilidad del torque a baja frecuencia. El segundo experimento se llevó a cabo a la temperatura de prueba más baja (por ejemplo 170°C) con una alta frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la cepa aplicada seleccionada está bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero de manera que las mediciones reológicas oscilatorias no inducen cambios estructurales al polímero durante la prueba. Este procedimiento se llevó a cabo para todas las muestras.

Las propiedades reológicas dinámicas en volumen (por ejemplo, G' , G'' y η^*) de todos los polímeros se midieron entonces a 170°, 190° y 210°C. A cada temperatura, se realizaron barridos tal como una función de la frecuencia de desgarre angular (de 100 a 0.01 rad/s) a una tensión de desgarre constante determinada apropiadamente por el procedimiento anterior.

30 Se analizaron entonces los datos reológicos dinámicos utilizando el software Rheometrics RHIOs V4.4. Se seleccionaron las siguientes condiciones para la superposición de tiempo-temperatura (t-T) y la determinación de las energías de activación de flujo

(E_a) de acuerdo con una ecuación de Arrhenius, $aT = \exp(E_a/kT)$, que relaciona el factor de desplazamiento (aT) a E_a :

Parámetros Reológicos:	$G'(\omega)$, $G''(\omega)$ & $\eta^*(\omega)$
Temperatura de Referencia:	190°C
Modo de desplazamiento:	2D (es decir desplazamiento horizontal & vertical)
Precisión de desplazamiento:	Alto
Modo de Interpolación:	<i>Spline</i>

35 Los copolímeros de la presente invención también pueden describirse con referencia a la relación del flujo de fusión que es la relación de I_{21}/I_2 en donde I_{21} se mide a 190°C de acuerdo con ASTM-D-1238 Condición E.

Copolímeros de acuerdo con la invención tienen un valor de $I_{21}/I_2 \geq 35$, preferiblemente ≥ 40 .

Ejemplo 1 (Preparación y uso del catalizador de polimerización Zr (II))

40 (i) Tratamiento de sílica

Una suspensión de sílica Crossfield ES70 (20 kg, previamente calcinada a 500°C durante 5 horas) en 110 litros de hexano fue compuesta en un recipiente de 240 litros bajo nitrógeno y se agregó 3.0 g de Stadis 425 (diluido en un

litro de hexano). Una solución de TEA en hexano (30.0 moles, solución 0.940 M) se agregó lentamente a la suspensión agitada durante 30 minutos, manteniendo la temperatura de la suspensión a 30°C. La suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. El hexano se decantó, y la sílica se lavó con hexano, de manera que el contenido de aluminio en el lavado final fue menor de 1 mmol Al/litro. Finalmente, la suspensión se secó *in vacuo* a 60°C para dar un polvo de sílica tratada de flujo libre.

(ii) Producción del Catalizador

Se agregó tolueno secado sobre tamices moleculares (350 ml) a 100 g del polvo de sílica tratada en un gran tubo de Schlenk en una cabina de guantes de nitrógeno seco. El tubo fue bien sacudido para formar una suspensión y se dejó reposar durante 1 hora. A la suspensión se le agregó una solución de tris(pentafluorofenil)boro en tolueno (11.3 ml, 7.85% en peso, $d = 0.88$ g/ml) mediante una jeringa. Entonces se agregó rac etilén bis indenil zirconoceno 1-4 difenil butadieno (0.845 g). La suspensión fue bien agitada durante 5 minutos y entonces se secó *in vacuo* a temperatura ambiente para dar un polvo de color rosa/rojo de flujo libre.

(iii) Producción en lecho fluidizado en fase gaseosa de un copolímero Etileno/Hexeno-1

Etileno, hexeno-1, hidrógeno y nitrógeno fueron polimerizados usando un sistema de reactor en lecho fluidizado continuo de 15 cm de diámetro. El producto del polímero fue eliminado a intervalos regulares del reactor. Las condiciones de operación se dan en la Tabla 1. El producto fue un polvo de flujo libre de color blanco.

Ejemplos 2 y 3 (Preparación y uso del catalizador de Zr(II))

(i) tratamiento del soporte de sílica

Se colocaron 110 litros de hexano en un recipiente de 240 litros bajo nitrógeno y se agregaron 1.7 g de Stadis 425 (diluido a 1% en peso en hexano). Se agregaron entonces 11 kg de sílica Crossfield ES70 (secada previamente a 500°C durante 5 horas). Se agregaron entonces 16.5 moles de TEA (0.87 moles en hexano) a 30°C durante un período de 30 minutos. Después de un período de retención de 2 horas, el hexano se decantó y la sílica se lavó 6 veces con 130 litros de hexano.

(ii) Producción del catalizador

La sílica tratada como se indicó anteriormente se secó y luego se agregaron 38 litros de tolueno. Se agregó solución de 11.7 kg de rac etileno bis indenil zirconoceno 1-4 difenil butadieno en tolueno (1.32% en peso %) a temperatura ambiente durante un período de 15 minutos. Se agregó 0.7 g de Stadis 425 (diluido a 1 % en peso en tolueno). El catalizador se secó entonces bajo vacío (4 mmHg) a 40°C para dar un polvo de flujo libre.

Entonces se agregó solución de 2.33 kg de tris pentafluorofenil boro (6.12 % en peso en tolueno) a temperatura ambiente durante un período de 2 horas mientras se mantenía en agitación continua. Después de un período de retención de 1 hora manteniendo de nuevo la agitación se obtuvo un catalizador rosa/rojo que tiene solvente residual en el mismo.

(iii) Producción en lecho fluidizado en fase gaseosa de un copolímero de Etileno/Hexeno-1

Etileno, hexeno-1, hidrógeno y nitrógeno se alimentaron a un reactor de lecho fluidizado continuo de 45 cm de diámetro. El producto de polímero fue removido continuamente del reactor. Las condiciones de operación se dan en la Tabla 1:

Ejemplo 4

(i) Tratamiento de la sílica

Una suspensión de sílica ES70 (16 kg, previamente calcinada a 500°C durante 5 horas) en 110 litros de hexano fue compuesta en un recipiente de 240 litros bajo nitrógeno. Se agregó 1.7 g de Stadis 425 diluido en 1 L de hexano. Una solución de TEA en hexano (24.0 moles, solución 1.0 M) se agregó lentamente a la suspensión agitada durante 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura de la suspensión a 30°C. La suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. El hexano se filtró, y la sílica se lavó con hexano, de manera que el contenido de aluminio en el lavado final fue menor de 1 mmol Al/litro. Finalmente, la suspensión se secó *in vacuo* a 60°C para dar un polvo de sílica tratada de flujo libre.

(ii) Fabricación del catalizador

Se agregaron 41.6 L de tolueno al polvo de sílica tratada anteriormente. Se agregó una solución de 12.67 kg de rac etileno bis indenil zirconoceno 1-4 difenil butadieno en tolueno (1.16% en peso) a temperatura ambiente durante un

período de 15 minutos luego se mantuvo a 25°C durante 15 minutos. Se agregó 50 ppm de Stadis 425 diluido en 1 L de tolueno. El catalizador se secó entonces bajo vacío a 40°C para dar un polvo de flujo libre.

5 Luego se agregó solución de 2.22 Kg de tris(pentafluorofenil)boro en tolueno (6.12% en peso) a temperatura ambiente durante un período de 2 horas mientras se mantenía la agitación continua. Después de un periodo de retención de 1 hora manteniendo de nuevo la agitación, se obtuvo un catalizador que tiene solvente residual en el mismo.

(iii) Producción en lecho fluidizado en fase gaseosa de un copolímero de etileno/hexeno-1

La polimerización se llevó a cabo tal como para el Ejemplo 1, bajo las condiciones resumidas en la Tabla 1

Ejemplo 5

10 (i) Tratamiento de la sílica

Se prepararon 26.24 kg de sílica ES70 tratada con TEA en un secador bajo nitrógeno, esencialmente tal como se describe en el Ejemplo 4.

(ii) Fabricación del catalizador

15 Se mezclaron 10 litros de solución 0.0809M en tolueno de borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio tris(pentafluorofenil)(4-hidroxifenilo), con 0.9 litros de TEA (1.01M) en tolueno. La mezcla se agregó a la sílica tratada con agitación y se dejó mezclar durante 45 minutos. El solvente se removió durante 1 hora bajo vacío a una temperatura de 31°C. Se agregaron 25 litros de rac etileno bis indenol zirconoceno 1-4 difenil butadieno 0.021M en tolueno y se dejó mezclar durante 45 minutos. El solvente se removió durante 105 minutos bajo vacío a 34°C. El catalizador terminado era en color gris acero y contenía solvente residual de menos de 0.25%.

20 (iii) Producción en lecho fluidizado en fase gaseosa de un copolímero de etileno/hexeno-1

[0086] La polimerización se llevó a cabo tal como para los Ejemplos 2 y 3, bajo la condiciones resumidas en la Tabla 1

Ejemplo 6

(i) Tratamiento del soporte de sílica

25 Una suspensión de sílica ES70 (16 kg, previamente calcinada a 500°C durante 5 horas) en 110 litros de hexano fue compuesta en un recipiente de 240 litros bajo nitrógeno. Se agregó 1.7 g de una solución de Stadis 425 (en 1 litro de hexano). Una solución de TEA en hexano (24.0 moles, solución 0.838M) se agregó lentamente a la suspensión agitada durante 30 minutos, mientras se mantenía la temperatura de la suspensión a 30°C. La suspensión se agitó durante 2 horas adicionales. El hexano se filtró, y la sílica se lavó con hexano, de manera que el contenido de aluminio en el lavado final era menos de 0.5 mmol de Al/litro. Finalmente, la suspensión se secó *in vacuo* a 60° C para dar un polvo de sílica tratada de flujo libre.

30

(ii) Producción del catalizador

35 Todas las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera inerte de nitrógeno en una caja seca. A 64.5 mL de una solución 0.073M en tolueno de Borato de bis(alquilo de sebo hidrogenado) metil amonio tris (pentafluorofenil) (4-hidroxifenilo), se agregó 20.8 mL de Et₃Al 0.25 M en tolueno. 84.7 mL de esta mezcla se agregó cuantitativamente a 150 g de sílica tratada en un matraz de fondo redondo de 3 L y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. El solvente se eliminó bajo vacío a 30°C hasta el punto en donde no se observó evolución adicional de los volátiles. Inmediatamente después, se agregaron 138.3 mL de rac etileno bis indenol zirconoceno 1-4 difenil butadieno 0.017M en tolueno y el polvo se agitó de nuevo durante 30 minutos a temperatura ambiente. El solvente se eliminó bajo vacío a temperatura ambiente hasta el punto en donde no se observó evolución adicional de los volátiles.

40

(iii) Producción en lecho fluidizado en fase gaseosa de un copolímero de etileno/hexeno-1

La polimerización se llevó a cabo tal como para el Ejemplo 1, bajo las condiciones resumidas en la Tabla 1

Ejemplo 7

45 Todas las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno inerte en una caja seca.

(i) Tratamiento de la sílica

ES 2 486 842 T3

5 Veinte gramos de sílica Crosfield ES-70 que se calcinó en aire a 500°C se pesaron con precisión en un matraz de Schlenk de 250 ml. Se agregaron 125 mL de hexano para hacer una pasta. Se agregaron 30.8 ml de TEA 1.0 M en hexano mientras se revolvía el matraz con la mano y el matraz se dejó en reposo durante 1 hora. La sílica tratada fue filtrada sobre una frita y se lavó con varios volúmenes de hexano. La sílica se secó hasta un peso constante bajo vacío a temperatura ambiente. Se recuperaron 21.7 g de sílica tratada

(ii) Producción del catalizador

10 Dos gramos de la sílica tratada anteriormente se pesaron con precisión en un matraz de Schlenk de 100 mL y se agregaron 8 cc de tolueno para hacer una pasta. Se agregaron 2.4 mL de rac etileno bis indenolzirconoceno 1-4 difenil butadieno 0.017 M en tolueno y 0.5 mL de tris(pentafluorofenil)boro 0.127 M, en ese orden, mientras se revuelve el matraz con la mano. El solvente se removió hasta un peso constante, bajo vacío a temperatura ambiente. Se recuperaron 1.9 g de polvo catalizador.

(iii) Producción en fase gaseosa de un copolímero de etileno/hexeno

15 La polimerización se llevó a cabo en un autoclave de lecho fijo de 2,5-litros con agitación. Esta se cargó con NaCl seco 300 g, y la agitación se inició a 300 rpm. El reactor se presurizó a 8.39 bar de etileno que contenía 500 ppm en volumen de hidrógeno y se calentó a 71°C. Se introdujo 1-hexeno a un nivel de 6000 ppm en volumen, medido en un espectrómetro de masas. Se introdujeron 0.5 g de TEA en el reactor. En un recipiente separado, 0.1 g del catalizador se mezclaron con 0.5 g adicionales de sílica tratada con TEA. El catalizador y la sílica tratada con TEA combinados se inyectaron subsecuentemente en el reactor. La presión de etileno se mantuvo con alimentación según demanda, y el hexeno se alimentó como un líquido al reactor para mantener la concentración en ppm. La temperatura se reguló mediante balos duales de calentamiento y enfriamiento. Después de 180 minutos, el reactor se despresurizó, y la sal y el polímero se eliminaron a través de una válvula de descarga. El polímero se lavó con agua destilada abundante para eliminar la sal, luego se secó a 50°C. Se recuperaron 282 g de un polvo de polímero blanco.

20

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Presión total (bar)	14.3	19	19	14.3	18	14.5
Temperatura (°C)	70	70	70	70	65	70
Presión de C2 (bar)	12	11.8	10	8	8.5	4
H2/C2	0.0005	0.0005	0.0014	0.0003	0.00056	0.0006
C6/C2	0.007	0.0061	0.0055	0.007	0.0057	0.0075
Producción (Kg/h)	1.3	43	39	1	100	0.7

25

TABLA 2

Propiedad	MFR (2.16 kg) (g/10 min)	Density (A) (kg/m ³)	Mw/Mn	<g>LCB	Ea (kJ/mol)	h(500/s) (Pa.s)	MS (500/s) (cN)	P (500/s) (MPa)	d(MS)/d(log γ) (cN)	d(MS)/d(P) (cN/MPa)
Polimeros										
Ejemplo 1	1.1	920	5.9	0.68	65.1	260	16.7	15.6	9.22	0.81
Ejemplo 2	0.3	920	5.0	0.74	74.1	290	19.3	17.5	8.62	0.85
Ejemplo 3	1.0	923	5.3	0.77	67.0	220	16.2	14.4	9.19	0.85
Ejemplo 4	0.9	920.3	5.3	0.80	65.4	240	17.7	14.7	11.10	1.04
Ejemplo 5	1.1	917.9	3.6	--	62.4	385	10.0	17.8	5.81	0.50
Ejemplo 6	1.3	921.4	3.5	--	56.7	400	6.3	18.6	4.03	0.37
Ejemplo 7	0.66	926.8	3.7	--	66.7	455	5.0	13.7	3.13	0.33
Exceed MLL27MAX	0.85	926	2.3	1.0	--	690	4.4	32.0	2.11	0.13
Exceed 350D60	1.12	917.7	2.1	--	30.8	760	4.0	31.0	1.77	0.11
Dowlex 2045	1.1	919	3.3	--	32.0	580	5.5	23.0	2.00	0.15
MOBIL NTA 101	0.84	920	3.4	--	31.0	515	4.8	25.0	2.15	0.16
LL7209AA	0.9	920	3.8	--	31.3	570	6.3	24.4	2.85	0.22
LL7206AF	0.6	920	3.9	--	31.0	600	9.5	27.0	4.19	0.33
Borealis LE6592	0.15	922.9	11.5	--	--	370	15.0	20.0	6.25	0.70
Affinity FM 1570	1.0	915	2.2	0.92	60.8	570	5.5	24.0	2.64	0.19
EBIZr(IV)/MAO	0.77	918.3	3.4	0.85	60.2	440	13.0	19.5	7.38	0.59
LDS320AA	2.1	921	6.8	0.59	57.8	240	14.5	12.8	11.88	1.05
LDS310AA	1.0	923	7.0	0.53	65.3	300	16.6	14.0	8.67	1.07

Pruebas de la película

5 La película fue producida a partir del producto del ejemplo 2 y LD5310AA utilizando una extrusora de película de tornillo único Collin (45mm, 25L/D) equipada con equipada con un tornillo de LDPE y utilizando un perfil de temperatura típico de la utilizada para la extrusión de LDPE. Los resultados se resumen en la Tabla 3 junto con los resultados para los Ejemplos 8-10 que se producen bajo condiciones de catalizador y polimerización similar al Ejemplo 2.

10 Se puede observar que para todos los polímeros de ejemplo que el comportamiento de extrusión es mejorado comparado con el producto LDPE de control juzgando por su presión de cabeza de extrusión inferior, carga del motor inferior y energía específica inferior. Además, esto se ha conseguido para productos con bajos índices de fusión que el LDPE convencional, es decir, productos de los que se podría esperar que muestren comportamiento de extrusión más difícil. Al mismo tiempo, se han obtenido propiedades mecánicas similares o mejoradas al LPDE.

15 Se han llevado a cabo extrusiones de película similares para los ejemplos 5 y 6 y éstos se reportan en la Tabla 4. Para estos productos, el procesamiento es menos ventajoso comparado con el LDPE, tal como se evidencia por los valores para la presión de cabeza, la carga del motor y energía específica, pero es considerablemente mejor el mecánico que los LDPE y son comparables las propiedades ópticas.

Métodos de prueba de la película

El impacto del dardo en la película se midió de acuerdo con ASTM D 1709, (Método A) fuerza de tensión por la ASTM D1922, y propiedades de tensión por ASTM D822. La turbidez se midió por ASTM D1003 y el brillo por D2457.

TABLA 3

Ejemplo		2	8	9	10	LD5310AA
Composición						
Máquina		ZSK53	ZSK58	ZSK58	ZSK58	
CaSt	ppm	1250	1250	1250	1250	
Irganox 1076	ppm	500	500	500	500	
Irganox PEPQ	ppm	800	800	800	800	
Propiedades de las pellas						
Índice de fusión	g/10min	0.31	0.32	1.38	0.68	0.9
Densidad	Kg/m ³	920	922.9	922	919.5	921
I21/I2		95	84	51	69	62
Extrusión de la película						
Máquina		Collin	Collin	Collin	Collin	Collin
Troquel	mm	100	100	100	100	100
Brecha del troquel	mm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Perfil de T°		175/190/ 195/200/ 200/200/ 210/210	140/150/1 60/170/17 0/170/190/ 180	140/150/1 60/170/17 0/170/190/ 180	140/150/1 60/170/17 0/170/190/ 180	140/150/1 60/170/ 170/170/1 90/180
Velocidad del tornillo	rpm	40	40	41	40	45
Presión de fusión	bar	151	238	166	187	245
Salida	Kg/h	12	12	12	12	12
Carga del motor	A	10.7	14.5	11.7	13.9	13.6
Temp. de fusión	°C	190	165	161	162	163
Rata de recorrido	m/min	10.2	8.8	11	9.1	10
BUR		2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
Línea de congelación	mm	250	160	120	350	120
Energía específica	Kwh/Kg	0.12	0.17	0.14	0.16	0.18
Propiedades de la película						
Espesor	um	38	38	38	39-41	38
Impacto del dardo	g	160	205	103	170	140
Rotura fuerza de tensión MD	MPa			23.5		36
Rotura fuerza de tensión TD	MPa			24		25
Elongación MD	%			520		350
Elongación TD	%			650		710

TABLA 4

Ejemplo		LD5310AA	5	6
Composición				
Máquina			ZSK58	ZSK53
CaSt	ppm		1250	1250
Irganox 1076	ppm		500	500
Irgafos PEPQ	ppm		800	800
Propiedades de las pellas				
Índice de fusión	g/10min	0.85	0.52	1.29
Densidad	Kg/m ³	921	918.3	921.4
I21/I2		61	65.4	40
Estrusión de la película				
Máquina		Collin	Collin	Collin
Troquel	mm	100	100	100
Brecha del troquel	mm	0.8	0.8	0.8
Perfil de T°		140/150/160/170/170/170/180	140/150/160/170/170/170/180	140/150/160/170/170/170/180
Velocidad del tornillo	rpm	44	42	42
Presión de fusión	bar	224	273	297
Salida	Kg/h	12	12	12
Carga del motor	A	15.3	16.7	17.2
Temp. de fusión	°C	155	153	157
Rata de recorrido	m/min	9.6	9.6	9.3
BUR		2:1	2:1	2:1
Línea de congelación	mm	350	350	350
Energía específica	kWh/Kg	0.19	0.20	0.21
Propiedades de la película				
Espesor	um	38	38	38
Impacto del dardo	g	102	360	252
Turbidez	%	5	10.7	8.1
Brillo	o/oo	72	50	61

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una o más alfa olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono, teniendo el dicho copolímero:

5 (a) una energía de activación de flujo, E_a , de valor mayor que o igual a 40 kJ/mol, en donde E_a se mide por reometría dinámica, y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ y M_w/M_n que satisfacen la relación:

$$\log [\delta(MS)/\delta(\log \gamma)] \geq 0.6 \log (M_w/M_n) + 0.3$$

10 en donde M_w/M_n es la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número medido por cromatografía de gel, MS es la resistencia a la fusión del copolímero en cN y γ es la rata de desgarre del copolímero en seg^{-1} .

2. Un copolímero de etileno y una o más alfa olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono, teniendo dicho copolímero:

(a) una energía de activación de flujo, E_a , de valor mayor que o igual a 40 kJ/mol, en donde E_a se mide por reometría dinámica, y

15 (b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ y M_w/M_n que satisfacen la relación:

$$\delta(MS)/\delta(P) \geq 0.12 M_w/M_n$$

en donde M_w/M_n es la relación del peso molecular promedio en peso al peso molecular promedio en número medido por cromatografía de gel, MS es la resistencia a la fusión del copolímero en cN y P es la presión de extrusión del copolímero en MPa.

20 3. Un copolímero de etileno y una o más alfa olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono, teniendo dicho copolímero:

(a) un valor de g' de ramificación de cadena larga, tal como se mide mediante GPC/viscosimetría en línea, de menos de o igual a 0.9 y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(P)$ y una energía de activación de flujo E_a satisfacen la relación:

25
$$\text{Log} [\delta(MS)/\delta(P)] \geq 3.7 - 2.4 \log (E_a)$$

en donde E_a se mide por reometría dinámica, MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y P es la presión de extrusión del copolímero en MPa.

4. Un copolímero de etileno y una o más alfa olefinas que contienen de tres a veinte átomos de carbono, teniendo dicho copolímero:

30 (a) un valor de g' de ramificación de cadena larga, tal como se mide mediante GPC/viscosimetría en línea, de menos de o igual a 0.9 y

(b) un valor de la función derivada $\delta(MS)/\delta(\log \gamma)$ y una energía de activación de flujo E_a satisfacen la relación:

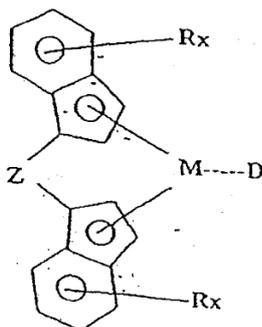
$$\text{Log} [\delta(MS)/\delta(\log \gamma)] \geq 2.75 - 1.25 \log(E_a)$$

35 en donde E_a se mide por reometría dinámica, MS es la resistencia de fusión del copolímero en cN y γ la velocidad de desgarre del copolímero en seg^{-1} .

5. Un copolímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 - 4 obtenible por polimerización de etileno continua con una o más alfa olefinas que tienen de tres a veinte átomos de carbono en la fase gaseosa en un reactor individual que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero siendo llevada a cabo dicha polimerización en la presencia de un catalizador de metaloceno único.

6. Un copolímero como se reivindica la reivindicación 5 obtenible por polimerización de etileno continua con una o más alfa olefinas que tienen de tres a veinte átomos de carbono en la fase gaseosa en un sistema de reacción que comprende un reactor individual que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero, un bucle de reciclado que conecta la entrada y salida del reactor y medios para extraer el copolímero bien sea de forma continua o de forma periódica del reactor mientras que la polimerización está ocurriendo, siendo llevada a cabo dicha polimerización en la presencia de un catalizador de metaloceno único.

7. Un copolímero como se reivindica en las reivindicaciones 5 o 6 obtenible por polimerización de etileno continua con una o más alfa olefinas que tienen de tres a veinte átomos de carbono en la fase gaseosa en un reactor individual que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero siendo llevada a cabo dicha polimerización en la presencia de un catalizador de metaloceno único que tiene la siguiente fórmula general:



en donde

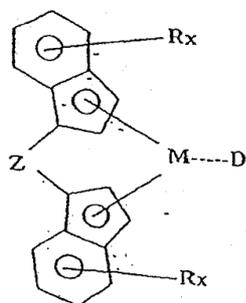
M es titanio, zirconio o hafnio,

D es un dieno conjugado estable opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidrocarbilo, grupos sililo, grupos hidrocarbilsililo, grupos sililhidrocarbilo o mezclas de los mismos, que tiene dicho D de 4 a 40 átomos de no hidrógeno y que forma un complejo π con M,

Z es un grupo que hace puente que comprende un grupo alquileo que tiene de 1-20 átomos de carbono o un grupo dialquil sililo o germanilo o alquil fosfina o radical amino,

R es hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y x es 1-6.

8. Un copolímero como se reivindica en las reivindicaciones 5 o 6 obtenible por polimerización de etileno continua con una o más alfa olefinas que tienen de tres a veinte átomos de carbono en la fase gaseosa en un reactor individual que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero siendo llevada a cabo dicha polimerización en presencia de un catalizador de metaloceno único que tiene la siguiente fórmula general:



en donde

M es titanio, zirconio o hafnio en el estado de oxidación +,

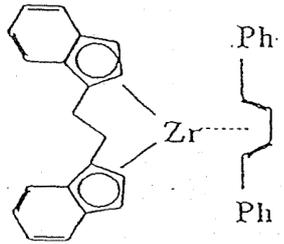
D es un dieno conjugado estable seleccionado del grupo que consiste de s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -2,4-hexadieno; s-trans- η^4 -1,4-ditoluilo-1,3-butadieno; s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -2,4-hexadieno; s-cis- η^4 -1,3-pentadieno; s-cis- η^4 -1,4-ditoluilo-1,3-

butadieno; y *s-cis*- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, dicho grupo dieno *s-cis* que forma un complejo π tal como se define aquí con el metal.

Z es un grupo que hace puente que comprende un grupo alquileo que tiene de 1-20 átomos de carbono o un grupo sililo o germanilo o alquil fosfina o radical amino,

5 R es hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y x es 1-6.

9. Un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6 obtenible por polimerización de etileno continua y una o más alfa olefinas que tienen de tres a veinte átomos de carbono en la fase gaseosa en un reactor individual que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero siendo llevada a cabo dicha polimerización en presencia de un catalizador de metalloceno único que tiene la siguiente fórmula:



10

10. Una película que exhibe un valor del impacto del dardo medido por ASTM D-1709 (Método A) en el rango mayor que 100 y hasta 2000 que comprende un copolímero como se reivindica en las reivindicaciones 1 - 4.

FIG.1 PROCESABILIDAD: Resistencia a la fusión a 190°C

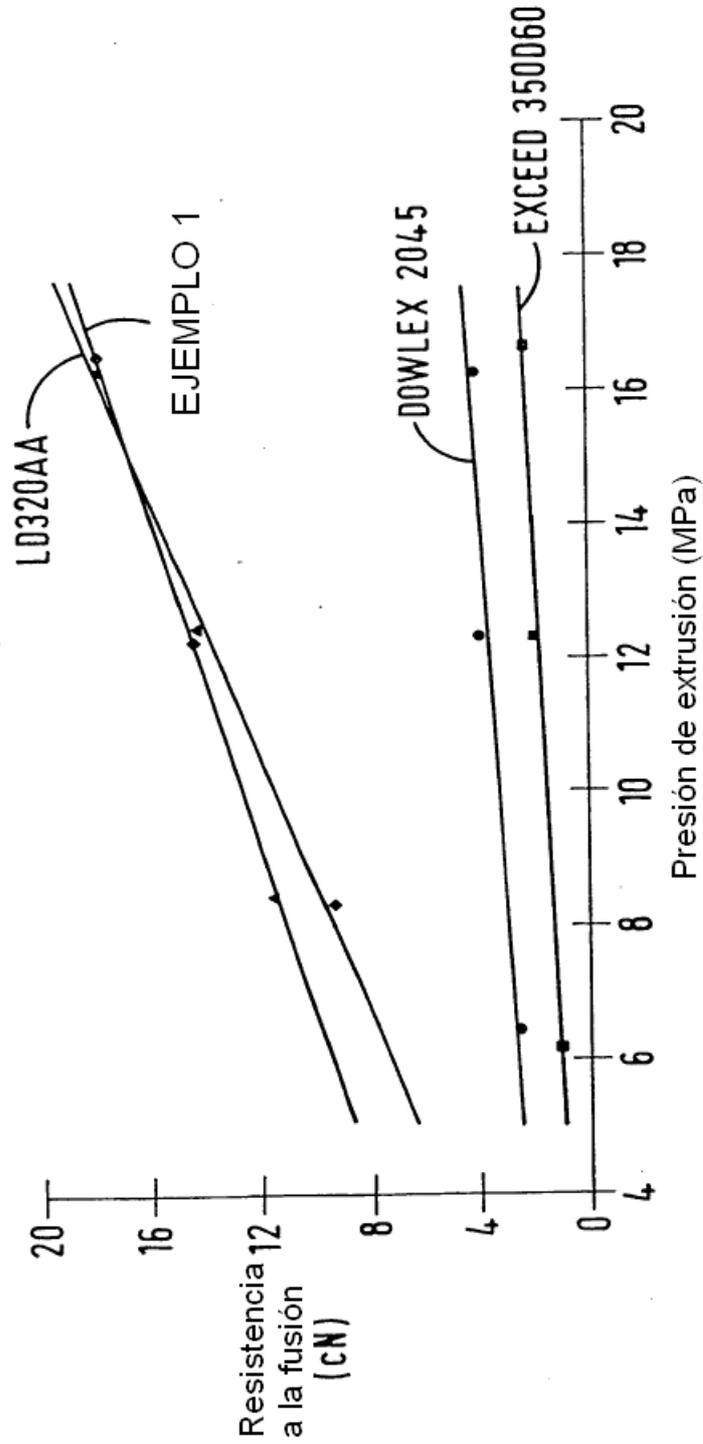


FIG. 2 PROCESABILIDAD: Resistencia a la fusión a 190°C

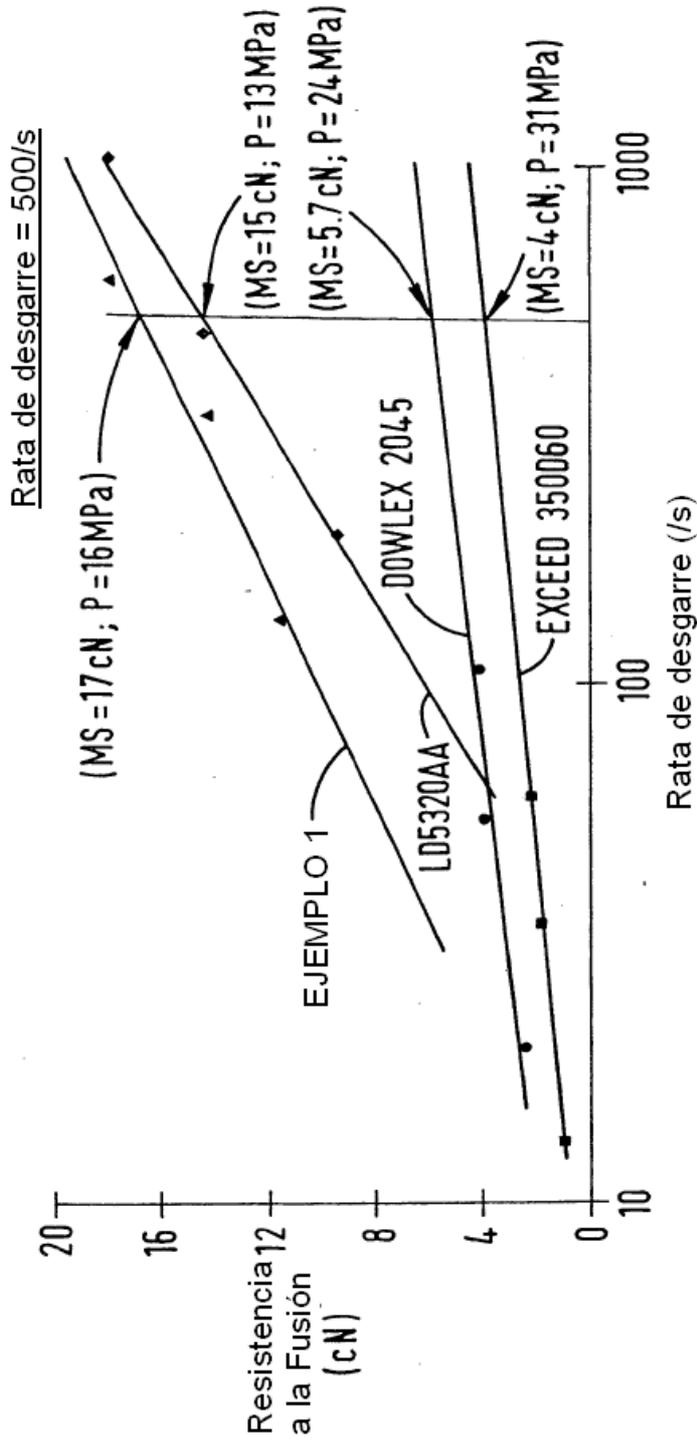


FIG. 3 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Presión vs Rata del Flujo de Fusión (MFR) a 190°C

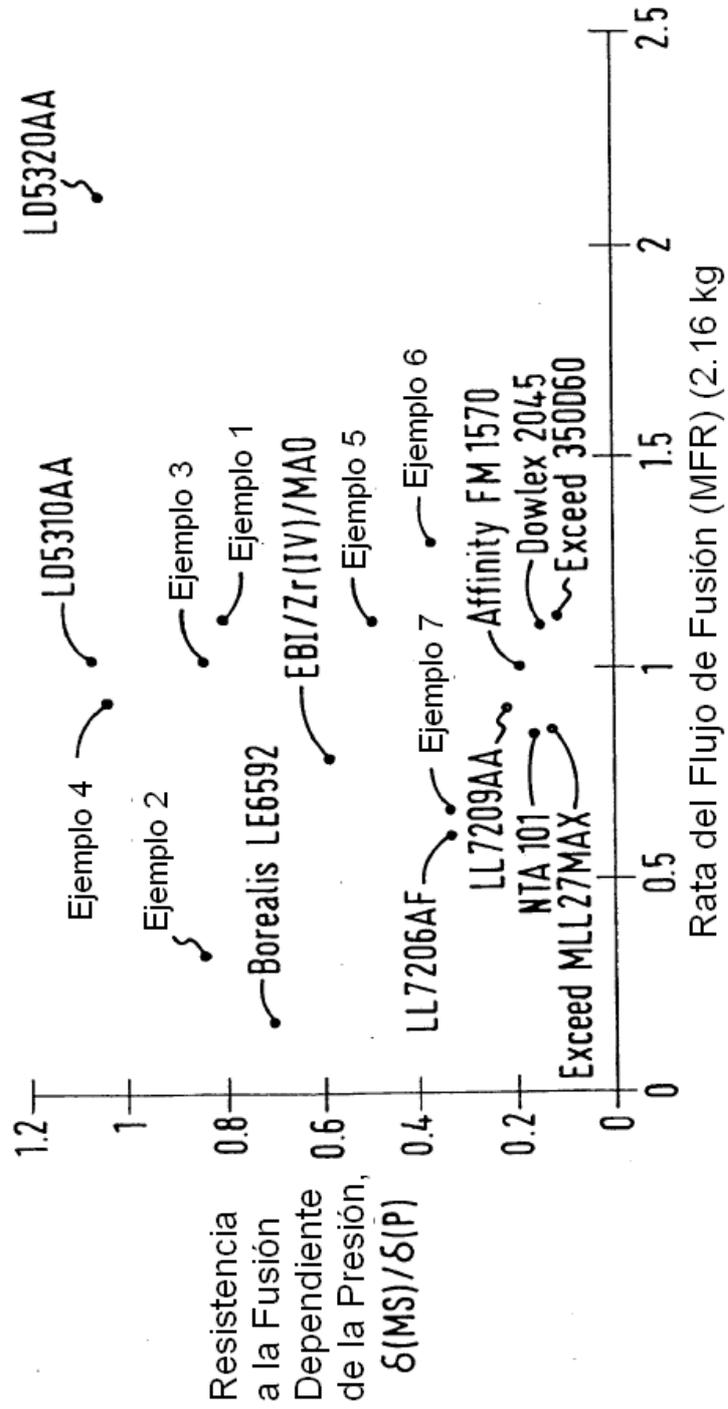


FIG. 4 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Rata de Desgarre vs Rata del Flujo de Fusión (MFR) a 190°C

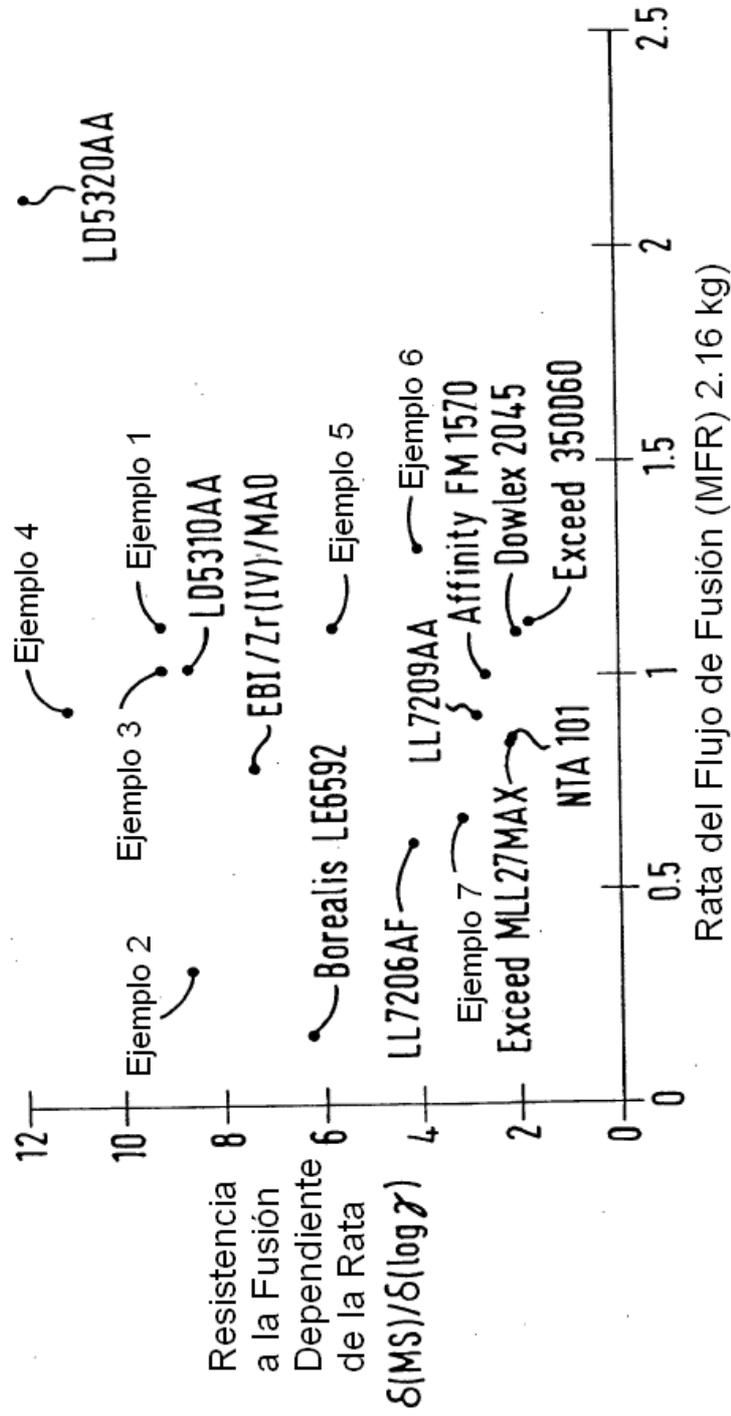


FIG. 5 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Presión vs Distribuciones de Peso Molecular (MWD) a 190°C

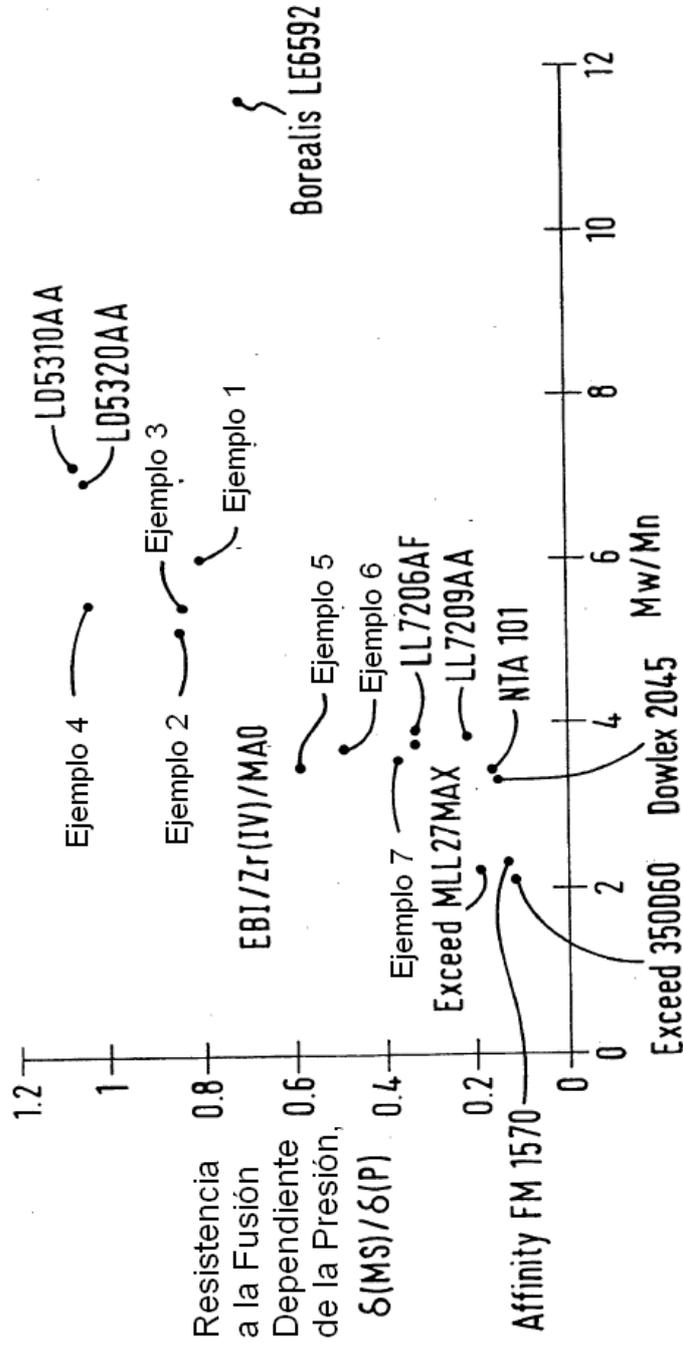


FIG. 6 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Rata de Desgarre vs Distribuciones de Peso Molecular (MWD) a 190°C

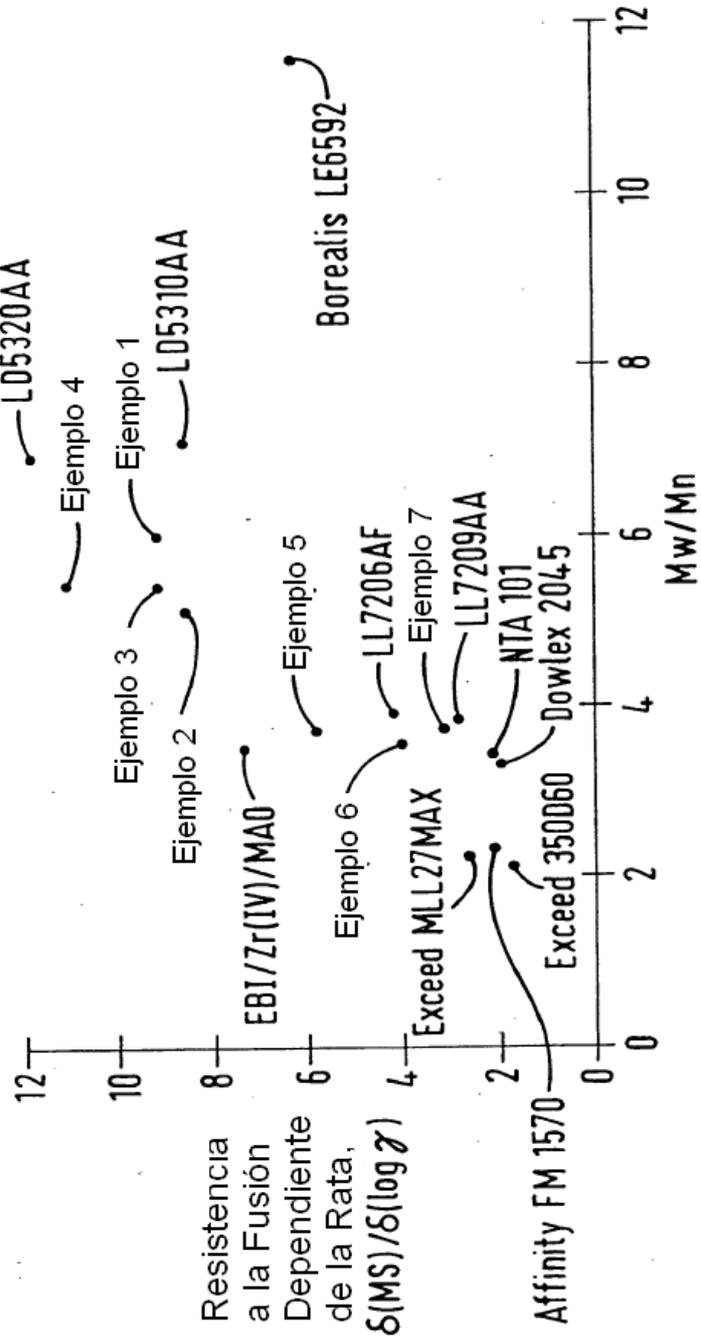


FIG.7 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Presión vs g' (Ramificación de Cadena Larga (LCB)) a 190°C

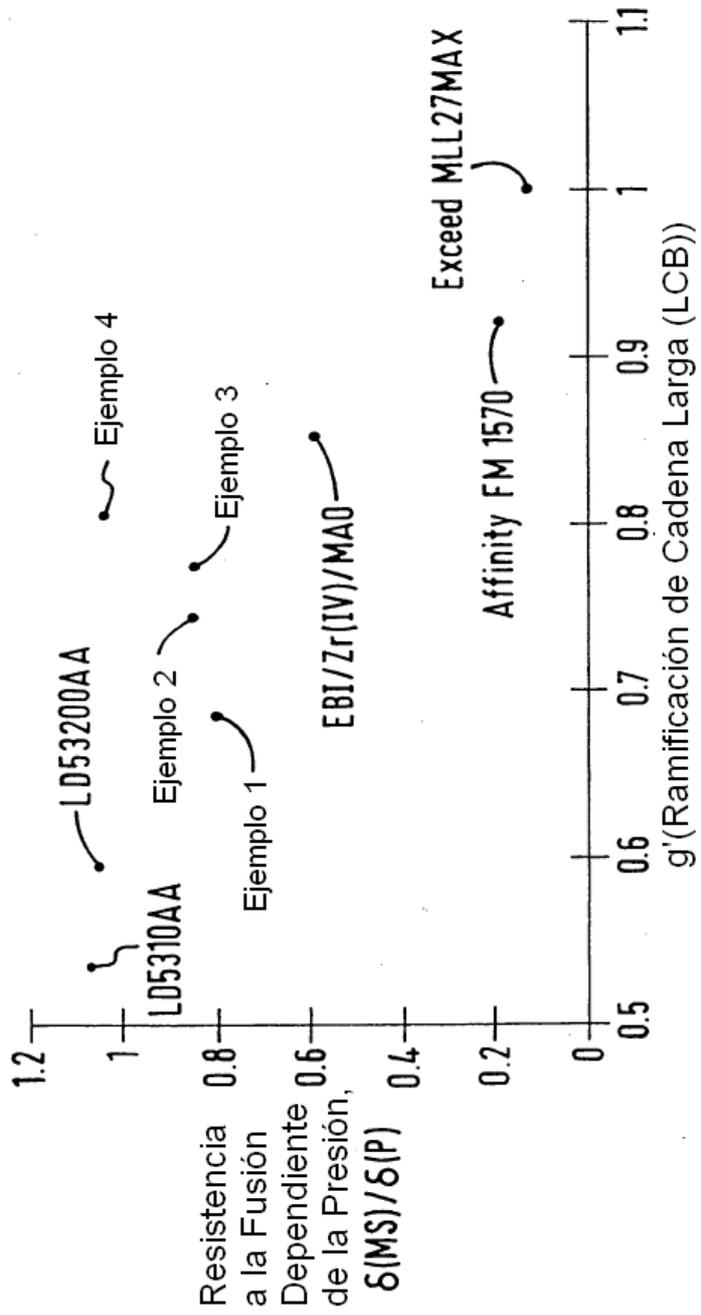


FIG. 8 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Rata de Desgarre vs g' (Ramificación de Cadena Larga (LCB)) a 190°C

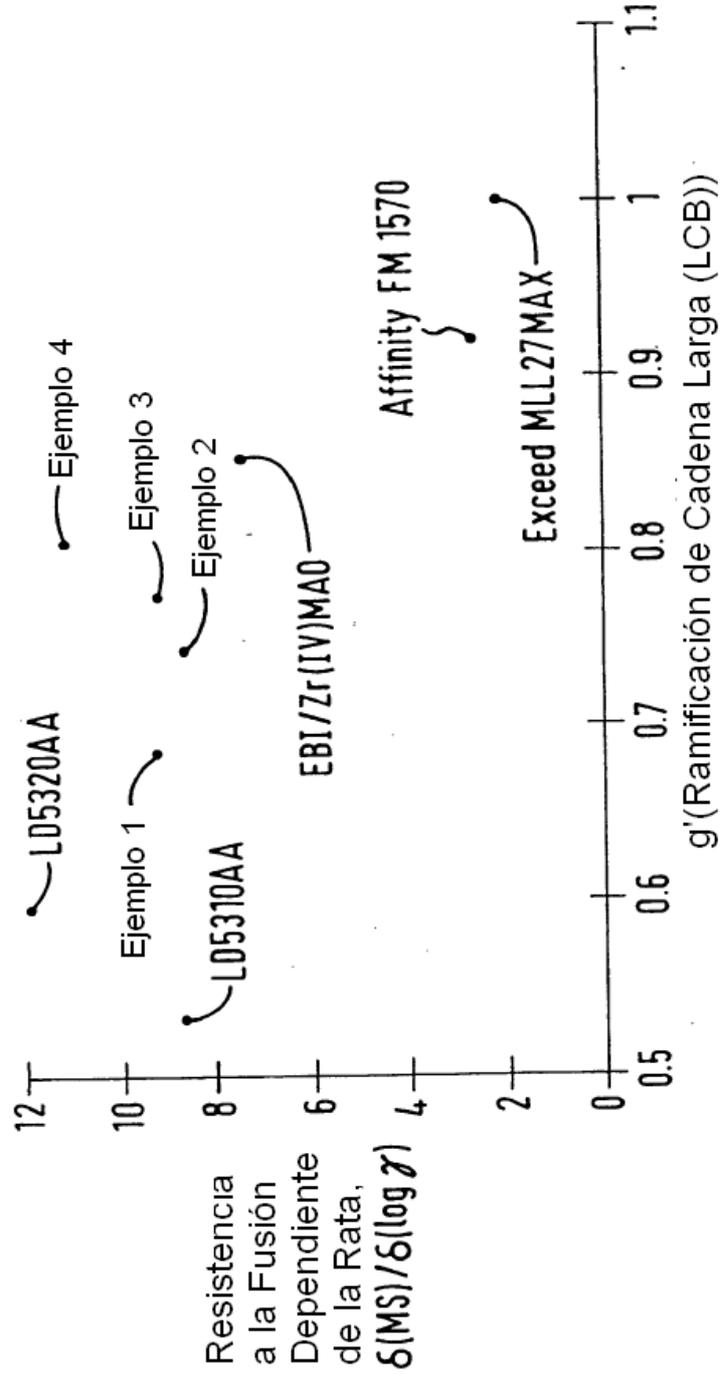


FIG. 9 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Presión vs Energía de Activación de Flujo (E_a) a 190°C

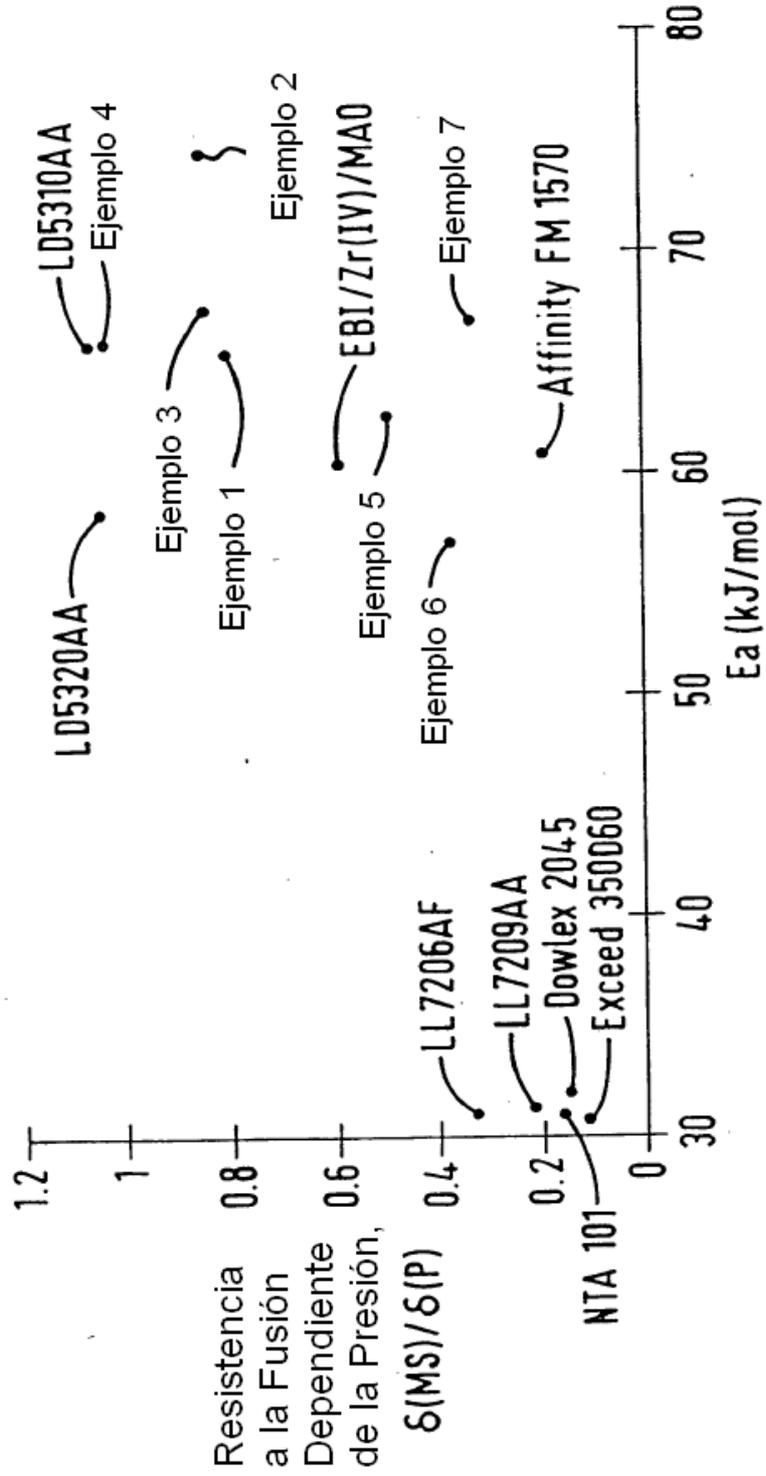


FIG. 10 Resistencia a la Fusión Dependiente de la Rata de Desgarre vs Energía de Activación de Flujo (E_a) a 190°C

