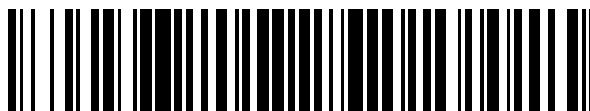


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 279**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2011 E 11700357 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2526134**

54 Título: **Nuevos polímeros**

30 Prioridad:

21.01.2010 EP 10151296

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

15.10.2015

73 Titular/es:

**INEOS MANUFACTURING BELGIUM NV (100.0%)
Scheldelaan 482
2040 Antwerpen, BE**

72 Inventor/es:

**CHAI, CHOON KOOI;
DHEUR, LUC MARIE GHISLAIN;
KOCH, BENOIT y
SPITZMESSER, STEFAN KLAUS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 548 279 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos polímeros

- 5 La presente invención se relaciona con polímeros y en particular con copolímeros que comprenden etileno y α -olefinas producidos en fase de pasta. Los copolímeros pueden ser producidos típicamente usando catalizadores de metaloceno. La invención se relaciona particularmente con copolímeros que tienen ventajas inesperadas cuando se usan en la preparación de películas o en aplicaciones de recubrimiento.
- 10 Existen varios métodos para la producción de polímeros con distribución de peso molecular bimodal o amplia, tales como mezcla en fundido, procesos de reactor en configuraciones en serie o reactor individual, usando un sistema de catalizador de sitio dual. La mezcla en fundido tiene la desventaja de requerir homogenización completa con elevados costos asociados.
- 15 Los catalizadores de metaloceno son bien conocidos para la producción de poliolefinas. La EP 619325 describe un proceso para la preparación de poliolefinas tales como polietilenos que tienen una distribución de peso molecular multimodal o por lo menos bimodal, en donde se usan un sistema de catalizador que comprende por lo menos dos metalocenos, por ejemplo un dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio y dicloruro de etilen bis(indenil) circonio. El uso de dos diferentes metalocenos en el mismo reactor resulta en polímeros que tienen una distribución de peso molecular por lo menos bimodal.
- 20 EP 881237 describe la producción de polímeros bimodales con catalizadores de metaloceno en dos zonas de reacción, en la cual el metaloceno es un compuesto de bis tetrahidroindenilo.
- 25 US 2003/088037 describe la preparación de polímeros usando 2 catalizadores diferentes en un reactor individual. Pueden usarse mezclas de diferentes complejos de monociclopentadienil metaloceno en un reactor semicontinuo, para producir polímeros que tienen componentes con un alto y bajo peso molecular. EP 989141 describe un proceso para la preparación de polietilenos que tienen una distribución multimodal de peso molecular, usando metalocenos que tienen una estructura de bis-tetrahidroindenilo como se divulga en EP 881237.
- 30 EP 608369 divulga polímeros de olefina sustancialmente lineales que tienen la capacidad para ser procesados del polietileno de baja densidad altamente ramificado (LDPE) y la fortaleza y resistencia del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Los polímeros son diferentes de polímeros homogéneos de olefina que tienen una distribución uniforme de ramificación, en donde los comonómeros están distribuidos aleatoriamente y en donde sustancialmente todas las moléculas de interpolímero tienen la misma relación etileno/comonómero pero carecen de ramificación de cadena larga. Los polímeros de EP 608369 tienen ramificaciones con longitud de cadena 0.01-3 (LCB) por 1000 átomos de C de la columna vertebral de polímero y muestran una característica única, en que el valor I21/I2 es esencialmente independiente de la distribución de peso molecular (Mw/Mn).
- 35 WO 97/423323 describe copolímeros de etileno y α -olefinas que tienen distribución específica de contenido de comonómero, en donde la fracción de bajo peso molecular tiene el menor contenido de comonómero y la fracción de alto peso molecular tiene el mayor contenido de comonómero. Esto es inverso a los polímeros con catálisis tradicional de Ziegler-Natta, en donde cuanto menor sea el peso molecular de una fracción de copolímero mayor es su contenido de comonómero. Los polímeros son preparados en la fase de pasta usando sistemas de catalizador monociclopentadienil metaloceno/borato. La distribución de comonómero de los polímeros se determina por medio de cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC).
- 40 US 6506866 describe copolímeros de etileno similares en los cuales la distribución de contenido de comonómero es tal que cuanto menor sea el peso molecular de una fracción del copolímero, menor es el contenido de comonómero y cuanto mayor sea el peso molecular de una fracción del copolímero, mayor será el contenido de comonómero. Los copolímeros son también preparados de manera adecuada mediante polimerización en fase de pasta, usando complejos de metaloceno de geometría constreñida con soporte.
- 45 WO 97/44371 describe de modo similar composiciones de poliolefina cuyo peso molecular máximo ocurre en aquella parte de la composición que tiene el máximo contenido de comonómero. Los polímeros son preparados de manera adecuada en la fase gaseosa en un reactor individual, usando sistemas de catalizador de metaloceno. La distribución más común es expresada por medio de factores de división de comonómero y peso molecular, determinados usando Fraccionamiento por Elución mediante Elevación de Temperatura (TREF).
- 50 WO 04/000919 describe películas preparadas a partir de polietilenos que tienen una distribución de composición CDBI relativamente amplia de $\leq 55\%$ y una distribución de peso molecular relativamente amplia de aproximadamente 2.5 - 7.0. Los polímeros pueden ser preparados a partir de sistemas de catalizador de bis(ciclopentadienil) metaloceno de hafnio /MAO en un reactor de lecho polimerizado en fase gaseosa.

5 WO 03/093363 describe resinas de polietileno que tienen desde aproximadamente 44- 55 % en peso de una fracción de polietileno de alto peso molecular y desde 45-56 % en peso de una fracción de polietileno de bajo peso molecular. La fracción de alto peso molecular comprende un polímero de baja densidad (LLDPE) y la fracción de bajo peso molecular comprende un polietileno de alta densidad. Las resinas tienen una distribución de peso molecular bimodal y pueden ser preparadas de manera adecuada mediante uso de dos reactores en serie, en donde la fracción de alta densidad es preparada preferiblemente primero de modo que la fracción de baja densidad es preparada en presencia de la fracción de alta densidad. Por ejemplo las polimerizaciones pueden ser ejecutadas en reactores en serie de pasta en circuito. Preferiblemente puede usarse el mismo catalizador para preparar tanto las fracciones de alta como de baja densidad y preferiblemente es un metalloceno en dicloruro de etilen bis (tetrahidroindenil) circonio.

10 WO 06/085051 describe copolímeros de etileno y α -olefinas que exhiben una distribución de peso molecular en el rango de 3.5 - 4.5, un módulo elástico en fundido G' en el rango de 40-150 Pa y una energía de activación de flujo (E_a) en el rango de 28 - 45 kJ/mol. Los copolímeros son preparados de manera adecuada usando complejos de monociclopentadienil metalloceno en un reactor individual en fase gaseosa y los copolímeros también exhiben una relación entre índice de fusión y módulo elástico de fusión (G') de acuerdo con la ecuación

$$G' > 58 - 8 \text{ para índice de fusión} < 6$$

Más recientemente WO 08/074689 describe copolímeros de etileno y α -olefinas que exhiben una relación entre índice de fusión (MI), índice de reología Dow (DRI) y módulo elástico de fusión (G') de acuerdo con las ecuaciones

$$[DRI/MI] > 0$$

20 y

$$[DRI/MI] < 0.0197G' - 0.62.$$

Los copolímeros son preparados también típicamente usando complejos de monociclopentadienil metalloceno en fase gaseosa.

25 El índice de reología Dow mencionado previamente (DRI) ha sido usado para expresar un "tiempo normalizado de relajación como un resultado de ramificación de cadena larga" de un polímero y ha sido definido como la extensión en la que la reología de copolímeros de etileno que incorporan ramificación de cadena larga dentro de la columna vertebral de polímero, se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales de las que se reporta que no tienen ramificación de cadena larga, usando una ecuación definida como se describió por ejemplo en US 6114486.

30 Por ejemplo EP 1260540 reporta un DRI de por lo menos $8/MI_2$, EP 1360213 un DRI de por lo menos $20/MI_2$ y EP 1225201 un DRI de por lo menos $5/MI_2$.

La solicitud previa EP 1177225 (US 2004/044155) describe copolímeros que exhiben típicamente un DRI de < 1 , preparados de complejos de monociclopentadienil metalloceno en un reactor individual en fase gaseosa.

35 Sorprendentemente se ha hallado que los copolímeros preparados usando catalizadores de metalloceno, preferiblemente en un proceso de varias etapas, exhiben buena capacidad para ser procesados como se define por DRI, mientras alcanzan inesperadas mejoras en las propiedades mecánicas, en particular impacto por caída de dardo, cuando son extrudidos hasta películas infladas.

Así, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se suministra un copolímero de etileno y una α -olefina, donde dicho copolímero tiene

40 (a) una densidad (D) en el rango de 0.900-0.940 g/cm³,

(b) un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.01 - 50 g/10 min,

(c) un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190°C) e índice de reología Dow (DRI) que satisfacen la ecuación

$$[DRI/MI_2] > 2.65,$$

y

(d) un impacto por caída de dardo (DDI) en g de una película soplada que tiene un espesor de 25 µm producida a partir del copolímero que satisface la ecuación

$$DDI \geq 19000 \times \{1 - \text{Exp}[-750(D - 0.908)^2]\} \times \{\text{Exp}[(0.919 - D)/0.0045]\}$$

5 Los copolímeros de la presente invención pueden ser descritos también con referencia a su módulo elástico de fusión G' ($G' = 500$ Pa), el cual está típicamente en el rango de 60 a 160 Pa y preferiblemente en el rango de 80 a 120 Pa.

Los copolímeros de la presente invención tienen una distribución de peso molecular en el rango de 4.0 - 20, preferiblemente en el rango de 4-15.0 y con máxima preferencia en el rango de 4.5-12.0.

10 Los copolímeros de la presente invención tienen preferiblemente una densidad (D) en el rango de 0.910-0.935 g/cm³ y preferiblemente en el rango de 0.915 - 0.933 g/cm³.

Los copolímeros tienen preferiblemente un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.30-50 g/10 min y con máxima preferencia en el rango de 0.3-5 g/10min.

Los copolímeros tienen preferiblemente un índice de reología Dow (DRI) en el rango de 1-15 y a $[DRI/MI_2] \geq 5.0$.

15 Los copolímeros de la presente invención exhiben también un factor de repartición de comonomeros $C_{pf} \geq 1.0$. La WO 97/44371 previamente mencionada describe los factores de repartición de comonomero C_{pf} , cuyas partes relevantes son incorporadas aquí como referencia.

Los copolímeros de la presente invención pueden ser definidos también por el Impacto de Caída de Dardo (DDI) ≥ 1000 g de una película soplada que tiene un espesor de 25 µm, producida a partir del copolímero para la densidad (D) por encima del rango de 0.9118 - 0.9248.

20 Los copolímeros preferidos de la presente invención pueden ser definidos de manera adecuada en términos de su módulo elástico de fusión y la relación entre el índice de fusión y el Índice de Reología de Dow (DRI).

Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se suministra un copolímero de etileno y una α -olefina, donde dicho copolímero tiene

(a) una densidad (D) en el rango de 0.900-0.940 g/cm³,

25 (b) un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.01 - 50 g/10 min,

(c) un módulo elástico de fusión G' ($G' = 500$ Pa) en el rango de 80 - 120 Pa, y

(d) un índice de fusión MI_2 (2.16 kg, 190°C) e Índice de Reología Dow (DRI) que satisface la ecuación

$$[DRI/MI_2] \geq 5$$

30 Son alfa-olefinas preferidas aquellas que tienen C_4 - C_{12} átomos de carbono. Tienen máxima preferencia las alfa-olefinas 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octano.

La alfa-olefina preferida es 1-hexeno.

Los nuevos copolímeros de la presente invención pueden ser preparados de manera adecuada usando un sistema de catalizador de metaloceno que comprende, preferiblemente, un complejo de monociclopentadienil metaloceno que tiene una configuración de 'geometría constreñida', junto con un activador adecuado.

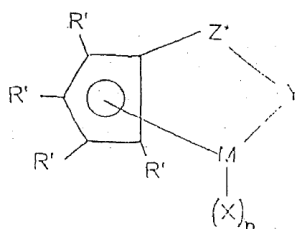
35 En EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277 se describen ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido, adecuados para el uso en la presente invención.

Los complejos adecuados pueden ser representados por la fórmula general:



- 5 en donde Cp es un grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido individual, enlazado opcionalmente de manera covalente a M a través de un sustituyente, M es un metal del Grupo IVA unido en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido, X es en cada caso hidruro o una mitad seleccionada de entre el grupo consistente en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc., que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutra que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno, u opcionalmente un X junto con Cp forma metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos preferidos del monociclopentadienilo tienen la fórmula:



en donde:

- 10 R' es en cada caso seleccionado independientemente de entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de ellos, donde R' tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente de ellos, conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

- 15 X es hidruro o una mitad seleccionada de entre el grupo consistente en halo, alquilo, arilo, ariloxi, alcoxi, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo etc. que tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno y ligandos de base Lewis neutra que tienen hasta 20 átomos que no son hidrógeno,

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

M es hafnio, titanio o circonio,

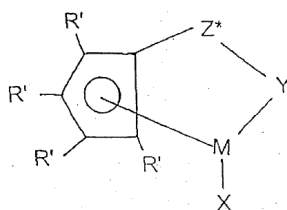
Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, o

- 20 GeR^*_2 , en donde:

R* es independientemente en cada caso hidrógeno, o un miembro seleccionado de entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de ellos, donde dicho R* tiene hasta 10 átomos que no son 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 anular, y n es 1 o 2 dependiendo de la valencia de M.

- 25 Son ejemplos de complejos adecuados de monociclopentadienilo, dicloruro de (tert-butilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio y dicloruro de (2-metoxifenilamido) dimetil (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio.

Los complejos de metalloceno preferidos de modo particular para el uso en la preparación de copolímeros de la presente invención, pueden ser representados por la fórmula general:



- 30 en donde:

R' es seleccionado en cada caso independientemente de entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de ellos; donde dicho R' tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos

R' (donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) juntos forman un derivado divalente de ellos conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura de anillo fusionado;

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

5 Y es -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}-,

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

Z^{*} es SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SIR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*}=CR^{*}, CR^{*}₂=SiR^{*}₂, o

Gel^{*}₂, en donde:

10 R^{*} es en cada caso independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de ellos, donde

R^{*} tiene hasta 10 átomos que no son 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 anular.

Ejemplos de grupos X adecuados incluyen s-trans- η^4 4-1,4-difenil-1,3-butadieno, s-trans- η^4 4-3-metil-1,3-pentadieno;

15 s-trans- η^4 4-2,4-hexadieno; s-trans- η^4 4-1,3-pentadieno; s-trans- η^4 4-1,4-ditoluil-1,3-butadieno; s-trans- η^4 4-1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno; s-cis- η^4 4-3-metil-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 4-1,4-dibencil-1,3-butadieno; s-cis- η^4 4-1,3-pentadieno; s-cis- η^4 4-1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno, donde dicho grupo s-cis dieno forma un complejo η^4 como se definió aquí, con el metal.

20 Con máxima preferencia R' es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, bencilo, o fenilo o 2 grupos R' (excepto hidrógeno) están unidos juntos, donde de este modo la totalidad del grupo C₅R'₄ es, por ejemplo un grupo indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, tetrahidrofluorenilo, u octahidrofluorenilo.

Son grupos Y altamente preferidos, grupos que contienen nitrógeno o fósforo, que contienen un grupo correspondiente a la fórmula -N(R//)- o -P(R//)- en donde R// es hidrocarbilo C₁₋₁₀.

Son complejos preferidos al máximo complejos de amidosilano o de amidoalcanodiilo.

Son complejos preferidos al máximo aquellos en donde M es titanio.

25 En WO 95/00526 se divulgan complejos específicos.

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

Son cocatalizadores adecuados para el uso en la preparación de los nuevos copolímeros de la presente invención, aquellos usados típicamente con los complejos de metalloceno mencionados previamente.

30 Estos incluyen aluminoxanos tales como metil aluminoxano (MAO), boranos tales como tris(pentafluorodienil) borano y boratos.

35 Los aluminoxanos son bien conocidos en la técnica e incluyen preferiblemente aluminoxanos de alquilo lineales y/o cíclicos oligoméricos. Pueden prepararse aluminoxanos por diferentes vías y son preparados preferiblemente 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 orgánicos de boro, en particular compuestos de triarilboro. Un compuesto de triarilboro particularmente preferido es tris(pentafluorodienil) borano.

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

Tales cocatalizadores pueden ser representados por la fórmula:



en donde:-

L*una base Lewis neutra

$(L^*-H)_d^+$ es un ácido Bronsted

Ad⁻ es un anión compatible no coordinado que tiene una carga de d⁻, y

10 d es un entero de 1 a 3.

El catión del compuesto iónico puede ser seleccionado de entre el grupo que consiste en cationes ácidos, cationes carbonio, cationes sililio, cationes oxonio, cationes organometálicos y agentes oxidantes catiónicos.

15 Los cationes adecuados 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-dimetilanilinio.

Los compuestos iónicos preferidos usados 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.

Los boratos típicos adecuados como compuestos iónicos incluyen:

tetrafenilborato de trietilamonio

20 tetrafenilborato de trietilamonio,

tetrafenilborato de tripropilamonio,

tetrafenilborato de tri(n-butil)amonio,

tetrafenilborato de tri(t-butil)amonio,

tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio,

25 tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio,

tetrakis(pentafluodienil) borato de trimetilamonio,

tetrakis(pentafluodienil) borato de trietilamonio,

tetrakis(pentafluodienil) borato de tripropilamonio,

tetrakis(pentafluodienil) borato de tri(n-butil)amonio,

30 tetrakis(pentafluodienil) borato de N,N-dimetilanilinio,

tetrakis(pentafluodienil) borato de N,N-dietilanilinio.

Un tipo preferido de cocatalizador adecuado para el uso con complejos de metalloceno comprende compuestos iónicos que incluyen un catión y un anión, en donde el anión tiene por lo menos un sustituyente que comprende una mitad que tiene un hidrógeno activo.

35 En WO 98/27119 se describen cocatalizadores adecuados de este tipo.

Ejemplos de este tipo de anión incluyen:

borato de trifenil(hidroxifenilo)

(hidroxifenil) borato de tri(p-toluido)

(hidroxifenil) borato de tris (pentafluodienilo)

5 (4-hidroxifenil) borato de tris (pentafluodienilo)

Ejemplos de cationes adecuados para este tipo de cocatalizador incluyen trietilamonio, triisopropilamonio, dietilmetilamonio, dibutiletilamonio y similares.

10 Son particularmente adecuados aquellos cationes que tienen cadenas de alquilo más largas tales como dihexildecilmetilamonio, dioctadecilmetilamonio, ditetradecilmetilamonio, bis(alquil sebo hidrogenado) metilamonio y similares.

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

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

Los catalizadores usados para preparar los nuevos copolímeros de la presente invención pueden estar soportados de manera adecuada.

20 Los materiales de soporte adecuados incluyen óxidos metálicos inorgánicos o de modo alternativo pueden usarse soportes poliméricos por ejemplo polietileno, polipropileno, arcillas, zeolitas, etc.

El material de soporte preferido al máximo para uso con catalizadores que tienen soporte de acuerdo con el método de la presente invención es sílica. Las sílicas adecuadas incluyen sílicas Ineos ES70X y Grace Davison 948.

25 El material de soporte puede ser sometido a un tratamiento con calor y/o tratamiento químico, para reducir el contenido de agua o el contenido de hidroxilo del material de soporte. Típicamente los agentes de deshidratación química son hidruros metálicos reactivos, alquilos y haluros de aluminio. Previamente a su uso, este material de soporte puede ser sometido a tratamiento a 100°C a 1000°C y preferiblemente 200 a 850°C en una atmósfera inerte bajo presión reducida.

30 Preferiblemente, los soportes porosos son tratados previamente con un compuesto organometálico, preferiblemente un compuesto orgánico de aluminio y con máxima preferencia un compuesto de trialquilaluminio, en un solvente diluido.

El material de soporte es tratado previamente con un compuesto organometálico a una temperatura de -20°C a 150°C y preferiblemente 20°C a 100°C.

35 Los catalizadores adecuados para el uso en la preparación de los copolímeros de la presente invención comprenden además complejos de metalloceno que han sido tratados con monómeros que pueden formar polímeros. Las solicitudes previas WO 04/020487 y WO 05/019275 describen mezclas de catalizador con soporte, en donde en la preparación de catalizador se usa monómero que puede formar polímero.

40 Los monómeros que pueden formar polímeros adecuados para el 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 vinilacetato y metil metacrilato. Son monómeros preferidos aquellos que tienen 2 a 10 átomos de carbono, en particular etileno, propileno, 1-buteno o 1-hexano.

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

El monómero preferido que puede formar polímero es 1-hexeno.

El monómero que puede formar polímero es usado de manera adecuada en forma líquida o alternativamente puede usarse en solvente adecuado. Por ejemplo los solventes adecuados incluyen heptano.

5 Los monómeros que pueden formar polímeros pueden ser añadidos al cocatalizador antes de la adición del complejo de metaloceno o, de modo alternativo, el complejo puede ser tratado previamente con el monómero que puede formar polímero.

Los nuevos copolímeros de la presente invención pueden ser preparados de manera adecuada mediante cualquier proceso apropiado de polimerización, pero preferiblemente son preparados en la fase de pasta.

10 Típicamente, un proceso en pasta usa un diluyente de hidrocarburo inerte y temperaturas desde 0°C hasta una temperatura justo por debajo de la temperatura a la cual el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio inerte de polimerización. 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. En los procesos de polimerización en pasta se usan ampliamente reactores de circuito.

15 Los copolímeros de la presente invención son preparados de manera adecuada en un proceso de polimerización de varias etapas, en donde puede usarse una pluralidad de reactores en serie. En un proceso típico, se someten a polimerización un catalizador, etileno y α -olefina, en un diluyente adecuado en un primer reactor, y de dicho primer reactor se retira continuamente una suspensión que incluye partículas de poliolefina, hasta un segundo reactor opcionalmente con diluyente y/o catalizador adicionales, en donde tiene lugar polimerización adicional.

En las solicitudes previas EP 1922342, EP 2038345 y EP 2123682 pueden hallarse descripciones de reactores de polimerización adecuados para el uso en la presente invención.

20 Preferiblemente, el segundo reactor puede estar separado del primer reactor mediante un dispositivo que hace posible llevar a cabo una reducción continua de la presión. En las solicitudes previas mencionadas anteriormente se describen dispositivos adecuados.

25 Los nuevos polímeros de la presente invención tienen fracciones definidas de polímero. La cantidad preferida de fracción de polímero (A) está en el rango de 40 - 60% y preferiblemente en el rango de 44-55%. Las cantidades preferidas de fracción de polímero (B) están en el rango de 40-60% y preferiblemente en el rango de 44-55%. Las fracciones de polímero están definidas como que son el peso total de cada componente producido, basado en el peso total de polímero.

30 Así, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se suministra un proceso para la preparación de copolímeros como se describió aquí previamente, donde dicho proceso comprende la formación de copolímero de etileno y α -olefina en presencia de un sistema de catalizador, en un proceso de polimerización de varias etapas.

Preferiblemente, el número de reactores es dos.

Los reactores preferidos son reactores de circuito.

35 El proceso de la presente invención puede incluir también una etapa de formación previa de polímero, en donde se polimerizan previamente el catalizador, etileno y α -olefina en un diluyente adecuado en un reactor de polimerización previa y en donde el polímero previo resultante es retirado continuamente del reactor de formación previa de polímero e introducido en el primer reactor.

40 Los polímeros convencionales con ramificación de cadena larga (por ejemplo LDPE de alta presión: LD5310AA) y/o con distribución de peso molecular ampliada (por ejemplo resinas bimodales de Ziegler Natta) exhiben excelente capacidad para ser procesados (por ejemplo en soplado de películas), pero sus propiedades mecánicas (por ejemplo fuerza de impacto por caída de dardo) están comprometidos usualmente a desempeño más pobre.

45 Los copolímeros de la presente invención generan un excelente balance de propiedades, en particular procesamiento mejorado como se define por la relación entre el Índice de Reología Dow (DRI) e índice de fusión, con amplia distribución de peso molecular, y también propiedades mecánicas mejoradas de películas resultantes como se ve a partir del Impacto por Caída de Dardo (DDI). Tales copolímeros producidos en reactores de fase de pasta de varias etapas, muestran particularmente tales mejoras cuando se comparan con copolímeros producidos en un reactor individual en fase gaseosa.

Ahora se ilustrará adicionalmente la presente invención, con referencia a los siguientes ejemplos:

Reactivos

TEA	Trietilaluminio
TMA	Trimetilaluminio
Compuesto iónico A	$[N(H)Me(C_{18-22}H_{37-45})_2][B(C_6F_5)_3(p-OHC_6H_4)]$
Complejo A	$(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadieno})$

- 5 CHEMAX X-997 agente antiestático, disponible comercialmente (PPC CHEMAX, Inc.)
- Octastat 2000 agente anti estático, disponible comercialmente de Innospec, Inc

Ejemplo 1

Catalizador A

10 A 9.0 Kg de sílica ES70X (disponible de Ineos), calcinada previamente a 400°C por 5 horas, en 90 litros de hexano se añadieron 20.26 Kg de TEA 0.5 mol Al/litro en hexano. Después de agitar por 1.5 horas a 30° C se dejó sedimentar la sílica y se removió el sobrenadante mediante decantación. Se lavó entonces el residuo cinco veces con 130 litros de hexano y se formó de nuevo pasta en 130 litros de hexano. Entonces se añadió 1 litro de una solución de Octastat 2000 en pentano (2g/l) y se agitó la pasta por 15 minutos.

15 Se enfriaron a 15 °C 8.38 Kg de una solución en tolueno de Compuesto Iónico A (10.09 % en peso) y se añadieron 330 g de una solución en hexano de TMA (10 % en peso) durante 10 minutos. Después de agitar por 140 minutos adicionales a 15 °C, se transfirió la solución a la pasta que contenía la sílica tratada con TEA del paso anterior. Se agitó bien la mezcla resultante por 1 hora a 27 °C. Después se añadieron 2.63 Kg de una solución en heptano de Complejo A (9.31 % en peso) durante un período de 30 minutos y se agitó bien la mezcla por otros 70 minutos a 27 °C. Entonces se dejó sedimentar la pasta y se removió el sobrenadante mediante decantación. Se lavó entonces el residuo tres veces con 150 litros de hexano y se secó al vacío a 45 °C hasta que se obtuvo un polvo verde que fluía libremente

[Al]= 1.05 mmol/g

[Ti]= 39 mmol/g

Ejemplo 2

25 Catalizador B

30 A 9.8 Kg de sílica ES70X (disponible de Ineos), calcinada previamente a 400°C por 5 horas, en 90 litros de hexano se añadieron 20.37 Kg de TEA 0.5 mol Al/litro en hexano. Después de agitar por 1.5 horas a 30° C se dejó sedimentar la sílica y el sobrenadante fue removido mediante decantación. Se lavó entonces el residuo cuatro veces con 150 litros de hexano y se formó nuevamente la pasta en 150 litros de hexano. Entonces se añadió 1 litro de una solución de Octastat 2000 en pentano (2g/l) y se agitó la pasta por 15 minutos.

35 Se enfriaron a 12 °C 8.04 Kg de una solución en tolueno de Compuesto Iónico A (10.94 % en peso) y se añadieron 540 mL de una solución en hexano de TMA ([Al]=1.0 mol/l) en un periodo de 10 minutos. Después de agitar por 20 minutos adicionales a 12°C, se transfirió la solución a la pasta que contenía la sílica tratada con TEA del paso anterior. Se agitó bien la mezcla resultante por 3 horas a 20 °C. Entonces se añadieron 2.59 Kg de una solución en heptano de Complejo A (9.51 % en peso) durante un periodo de 30 minutos y se agitó bien la mezcla por otras 3 horas a 20°C. Entonces se dejó sedimentar la pasta y se removió el sobrenadante mediante decantación. Se lavó entonces tres veces el residuo con 150 litros de hexano y se secó al vacío a 45 °C hasta que se obtuvo un polvo verde que fluía libremente

[Al]= 0.83 mmol/g

40 [Ti]= 49 mmol/g

Preparación de las resinas de polietileno

Se llevó a cabo la manufactura de las resinas de polímero de acuerdo con la presente invención, en suspensión en isobutano en una reacción de varias etapas en dos reactores de circuito con un volumen de 200L y 300L

respectivamente, que incluía además una formación del polímero previo en isobutano en un reactor de circuito de 40L. Los reactores estaban conectados en serie, la pasta del reactor de formación del polímero previo fue transferida directamente al primer reactor de circuito. El segundo reactor de circuito estaba separado del primer reactor de circuito mediante un dispositivo que hacía posible llevar a cabo de manera continua una reducción en la presión.

- 5 Se introdujeron de manera continua dentro del reactor de formación de polímero previo, isobutano, etileno, hidrógeno, TiBAI (10 ppm) y el catalizador preparado como se describió arriba y se llevó a cabo la polimerización de etileno en esta mezcla con objeto de formar el polímero previo (P). Adicionalmente la mezcla que comprendía el polímero previo (P) fue retirada de manera continua de dicho reactor de formación del polímero previo e introducida a través de una tubería flexible dentro del primer reactor. Adicionalmente se introdujeron de manera continua
- 10 isobutano, etileno, hidrógeno TiBAI-(10ppm), 1-hexeno y opcionalmente un agente antiestático dentro del primer reactor de circuito y se llevó a cabo la formación de copolímero de etileno y 1-hexeno en esta mezcla, con objeto de obtener un primer copolímero (A) de etileno/1-hexeno. La mezcla, que contenía adicionalmente el primer polímero (A) fue retirada de manera continua de dicho primer reactor y sometida a una reducción de presión (~ 45°C, 6.0 bar), como para remover por lo menos una porción del hidrógeno. La mezcla resultante, exenta por lo menos
- 15 parcialmente de hidrógeno, fue introducida entonces de manera continua en un segundo reactor de polimerización, al mismo tiempo que etileno, 1-hexeno, isobutano, hidrógeno y opcionalmente un agente antiestático, y se llevó a cabo entonces la formación del copolímero de etileno y 1-hexeno con objeto de formar el copolímero (B) etileno/1-hexeno. Se retiró entonces de manera continua del segundo reactor la suspensión que contenía la composición que comprendía polímeros de etileno y se sometió esta suspensión a una reducción final de presión, como para evaporar instantáneamente el isobutano y los reactivos presentes (etileno, 1-hexeno e hidrógeno) y recobrar la composición en forma de polvo seco, al cual se le eliminaron subsecuentemente los gases buscando la remoción de hidrocarburos residuales. Las otras condiciones de polimerización y propiedades del copolímero son especificadas en la Tabla 1 para los ejemplos 3-6 usando los catalizadores de arriba A y B.
- 20

Ejemplos 3-6

25

TABLA 1

EJEMPLO	3	4	5	6
Catalizador	A	B	B	B
Formación de polímero previo				
Isobutano (L/h)	74	68	68	68
C ₂ (kg/h)	1.3	1.2	1.2	1.2
H ₂ (g/h)	0.5	0.3	0.4	0.4
T(°C)	27.6	25.0	25.5	26.5
Tiempo de residencia (h)	0.54	0.59	0.59	0.59
Fracción de polímero previo P (% en peso)	1	1	1	1
REACTOR 1				
Isobutano (L/h)	124	118	118	118
C ₂ (kg/h)	20.0	20.0	20.0	20.0
1-Hexeno (kg/h)	1.5	0.8	0.9	0.9
H ₂ (g/h)	5.5	2.0	2.8	2.9
CHEMAX X-997 (ppm)	--	7.7	9.9	9.9
T (°C)	65.0	65.0	65.0	65.0

ES 2 548 279 T3

EJEMPLO	3	4	5	6
Catalizador	A	B	B	B
REACTOR 1				
Presión (bar)	38.2	37.3	38.0	38.1
Tiempo de residencia (h)	1.27	1.34	1.34	1.34
Fracción de polímero A (% en peso)	44	49	49.5	55
REACTOR 2				
Isobutano (L/h) 177 159 153 152	177	159	153	152
C ₂ (kg/h)	31.5	21.9	22.0	17.9
1-Hexeno (kg/h)	3.8	5.3	6.1	5.6
H ₂ (g/h)	4.0	1.7	1.3	1.0
CHEMAX X-997 (ppm)	5.3	5.9	7.9	7.9
T(°C)	75.0	75.0	75.0	75.0
Presión (bar)	35.7	35.9	36.2	35.8
Tiempo de residencia (h)	1.20	1.36	1.40	1.43
Fracción de polímero B (% en peso)	55	50	49.5	44
Productividad (g PE/g de catalizador)	2125	6197	6407	6097

Se analizaron los polímeros resultantes y las propiedades del polímero resultante se muestran abajo en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	3	4	5	6
Propiedades del copolímero A				
Densidad (g/cm ³)	0.9398	0.9398	0.9405	0.9397
Índice de fusión MI (8/1)# copolímero A (g/10 min)	13.0			
Índice de fusión MI ₂ copolímero A (g/10 min)		1.45	5.90	5.40
Propiedades finales de la resina				
Densidad (g/cm ³)	0.9327	0.9227	0.9196	0.9205
Índice de fusión MI ₂ (g/10 min)	0.35	0.62	0.64	0.69

Ejemplo	3	4	5	6
Módulo elástico de fusión G' (G''= 500 Pa), (Pa)	92	98	107	107
Índice de reología Dow (DRI)	1.8	11.7	9.2	13.6
DRI/MI	5.3	18.9	14.4	19.8
DDI(g)		1265	2200	2030
RHS de la ecuación DDI *	332	1249	1596	1505
Mw (Da)	152000	156000	177000	159000
Mz (Da)	487000	429000	543000	545000
Mw/Mn	11.3	4.8	4.9	6.3
SCB (por 1000C)	7.3	8.8	13.5	12.8
C _{pf}	1.0	1.52	1.64	2:09
<p>* RHS = lado derecho</p> <p>Ecuación DDI: $DDI \geq 19000 \times \{1 - \text{Exp}[-750(D - 0.908)^2]\} \times \{\text{Exp}[(0.919 - D)/0.0045]\}$</p> <p>#de índice de fusión MI (8/1) = medida usando un dado de longitud L = 8.0 mm y diámetro D = 1.0 mm, de acuerdo con</p> <p>ISO 1133 a 190°C usando cargas de 2.16 kg.</p>				

Ejemplos comparativos

En la tabla 3 se muestran ejemplos comparativos como sigue:

Ejemplo CE1 (ejemplo 2 de WO 06/085051)

5 Ejemplo CE2 (ejemplo 4 de WO 06/085051)

Ejemplo CE3 (ejemplo 6 de WO 08/074689)

Ejemplo CE4 (LD5310AA de WO 99/35174)

Ejemplo CE5 (Boealis.FB2230)

Ejemplo CE6 (Boealis FB2310)

10 Los copolímeros en los ejemplos CE1 - CE3 fueron preparados usando un complejo monociclopentadienil metaloceno en un proceso en fase gaseosa, ejecutado en un reactor individual. El ejemplo CE4 representa un polímero de baja densidad preparado mediante un proceso de alta presión. Se entiende que las muestras comerciales CE5 y CE6 son preparadas en una fase de pasta/gas, proceso de dos reactores

Tabla 3

Ejemplo	CE1	CE2	CE3	CE4	CE5	CE6
Densidad (g/cm ³)	0.9194	0.9181	0.9213	0.9230	0.9227	0.9311
Índice de fusión Ml ₂ (g/10 min)	1.20	0.95	1.37	1.00	0.20	0.17
Módulo elástico de fusión G' (G''= 500 Pa), (Pa)	51	64	47.3	75.7	135	130
Índice de reología Dow (DRI)	0.898	2.118	0.321	4.80	7.04	6.95
DRI/MI	0.748	2.229	0.234	4.80	35.55	41.14
DDI(g)	2250	1323	1707	150	300	300
RHS de la ecuación DDI *	1614	1709	1416	1213	1249	426
Mw (Da)	105000	115000	106000	137500	216000	223000
Mz (Da)	235000	265000	229000		1528000	1428000
Mw/Mn	3.8	3.8	4.0	7.0	17.4	20.4
SCB (por 1000C)					17.2	14.5
C _{pf}					1.84	2.06
* RHS = lado derecho						
Ecuación DDI: $DDI \geq 19000 \times \{1 - \text{Exp} [-750(D - 0.908)^2]\} \times \{\text{Exp} [(0.919 - D)/0.0045]\}$						

Métodos de prueba

- 5 Se midió el índice de fusión Ml₂ de acuerdo con ISO 1133 a 190°C usando cargas de 2.16 kg. La densidad del polietileno fue medida de acuerdo con ISO 1183-1 (método A) y la placa de muestra fue preparada de acuerdo con ASTM D4703 (condición C) donde fue enfriada en la prensa bajo presión (100 bar) a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min de 190°C a 40°C.

Análisis reológico dinámico

- 10 Para caracterizar el comportamiento reológico de polímeros de etileno sustancialmente lineales, S Lai y G. W. Knight introdujeron (ANTEC '93 Proceedings, Insite (TM) Technology Polyolefins (ITP)-New Rules in the Structure/Rheology Relationship of Ethylen &-Olefin Copolymers, Nueva Orleans, La., Mayo 1993) un nuevo método reológico, el Índice de Reología Dow (DRI) es cual expresa un "tiempo de relajación normalizado como resultado de ramificación de cadena larga" de un polímero . S. Lai et al; (antic '94, Dow Rheology Index (DRI) for Insite (TM) Technology Polyolefins (ITP): Unique structure-Processing Relationships, pp. 1814-1815) definió el DRI como la extensión en la cual la reología de copolímeros de etileno-octeno, conocidos como ITP (poliolefinas de tecnología in situ de Dow) que incorporan ramificaciones de cadena larga dentro de la columna vertebral del polímero, se desvía de la reología de las poliolefinas homogéneas lineales convencionales de las que se reporta que no tienen Ramificaciones de Cadena Larga (LCB), mediante la siguiente ecuación normalizada:

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

- 20 en donde T₀ es el tiempo característico de relajación del material y η₀ es la viscosidad con cero corte del material. El DRI es calculado mediante ajuste de mínimos cuadrados de la curva reológica (viscosidad compleja dinámica versus

frecuencia aplicada, por ejemplo 0.01 - 100 rads/s) como se describe en la patente de EEUU No. 6,114,486 con la siguiente ecuación cruzada generalizada, es decir

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

5 en donde n es el índice legal de potencia del material, $\eta(\omega)$ y ω son la viscosidad compleja medida y datos de frecuencia aplicada, respectivamente.

10 Las mediciones de reología dinámica son llevadas a cabo, de acuerdo con ASTM D 4440, en un reómetro dinámico (por ejemplo, ARES) con placas paralelas de 25 mm de diámetro en un modo dinámico bajo una atmósfera inerte. Para todos los experimentos, el reómetro ha estado estable térmicamente a 190°C por al menos 30 minutos antes de insertar entre las placas paralelas la muestra moldeada por compresión apropiadamente estabilizada (con aditivos antioxidantes). Las placas son entonces cerradas con una fuerza normal positiva, registrada en el medidor para asegurar buen contacto. Después de aproximadamente 5 minutos a 190°C, se comprimen levemente las placas y se recorta el exceso de polímero en la circunferencia de las placas. Se deja por otros 10 minutos para que se estabilice térmicamente y para que descienda de nuevo a cero la fuerza normal. Esto es, todas las mediciones son llevadas a cabo después de que las muestras se han equilibrado a 190°C por aproximadamente 15 minutos y son corridas bajo un blanco que es en su totalidad nitrógeno.

20 Se llevan a cabo dos experimentos de barrido de variedad (SS) inicialmente a 190°C, para determinar la variedad viscoelástica lineal que generaría una señal de torque que es mayor a 10% de la escala inferior del transductor, sobre el rango de frecuencia total (por ejemplo 0.01 a 100 rad/s). El primer experimento SS es llevado a cabo con una baja frecuencia aplicada de 0.1 rad/s. Esta prueba es usada para determinar la sensibilidad de torque a baja frecuencia. El segundo experimento SS es llevado a cabo con una elevada frecuencia aplicada de 100 rad/s. Esto es para asegurar que la variedad seleccionada aplicada está bien dentro de la región viscoelástica lineal del polímero, de modo que las mediciones reológicas oscilatorias no inducen cambios estructurales en el polímero durante la prueba. Adicionalmente, se lleva a cabo un experimento de barrido de tiempo (TS) con una baja frecuencia aplicada de 0.1 rad/s en la variedad seleccionada (como se determinó por los experimentos SS) para revisar la estabilidad de la muestra durante la prueba.

25 Medición del módulo elástico de fusión $G'(G''=500 \text{ Pa})$ a 190°C:

30 Se lleva entonces a cabo el experimento de frecuencia de barrido (FS) a 190°C usando el nivel de variedad seleccionado de manera apropiada arriba y los datos reológicos dinámicos así medidos son entonces analizados usando el software de reómetro (es decir, Rheometrics RHIOS V4.4 u Orchestrato Software) para determinar el módulo elástico de fusión $G'(G'' = 500 \text{ Pa})$ a un valor de referencia constante (500 Pa) de módulo viscoso de fusión (G'').

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

35 Mediante cromatografía de permeación en gel, usando un Waters 150CV, con 4 columnas Waters HMW 6E y un detector de refractómetro diferencial, se determinaron la distribución de peso molecular aparente y promedios asociados, no corregidos para ramificación de cadena larga. El solvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno a 135°C, el cual está estabilizado con BHT, de concentración de 0.2g/litro y filtrado con un filtro de plata Osmonics Inc. de 0.45 μm . Se prepararon soluciones de polímero de concentración 1.0 g/litro a 160°C por una hora con agitación sólo los últimos 30 minutos. El volumen nominal de inyección fue ajustado a 400 ml y la velocidad de flujo nominal fue 1 ml/min.

40 Se construyó una calibración relativa usando 13 estándares de poliestireno lineal con peso molecular estrecho:

Estándar de PS	Peso molecular
1	7 520 000
2	4 290 000
3	2 630 000
4	1 270 000

Estándar de PS	Peso molecular
5	706 000
6	355 000
7	190 000
8	114 000
9	43 700
10	18 600
11	10 900
12	6 520
13	2 950

Se registró el volumen de elución V para cada estándar de PS. Se convirtió entonces el peso molecular de PS a

5 PE equivalente usando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps}=1.21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps}=0.707$, $k_{pe}=3.92 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe}=0.725$. La curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ fue entonces ajustada con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos fueron realizados con el software Millennium 3.2 de Waters.

Las fracciones de muy bajo peso molecular (por debajo de 1000 Daltons) fueron excluidas de manera rutinaria en el cálculo del promedio aritmético de peso molecular promedio, M_n , y con ello la polidispersidad del polímero, M_w/M_n , con objeto de mejorar la integración en el extremo inferior de la curva de peso molecular, conduciendo a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y cálculo de estos parámetros.

10 Determinación de C_{pf}

(a) Comonomero o distribución de ramificación de cadena corta (SCB) por GPC/FTIR

Medición de contenido de comonomero (SCB) vs. peso molecular

15 Se midió el contenido de comonomero como una función del peso molecular, mediante acoplamiento de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet ESP protégé 460 a un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) de Polymer Laboratories (PL 210), con una línea de transferencia controlada térmicamente a 160°C. Abajo se resumen el ajuste, calibración y operación de este sistema junto con el método para tratamiento de datos:

Preparación de solución de polímero (en un bloque de calor con agitación constante)

- Concentración de polímero: 2 g/l (20 mg en un vial de 10 ml)
- 20 • Solvente: 1,2,4 triclorobenceno «seco» de Biosolve y estabilizado con BHT (ionol CP) a 0.2g/l
- Temperatura de disolución: 160 °C
- Duración: 1h (30 minutos sin agitación y 30 minutos con agitación a 150 revoluciones/minuto)
- Condiciones de GPC (PL 210 Polymer Laboratories)
- Conjunto de columnas: 2 PL B mixtas (30 cm de longitud 30; esferas de 10 μ m; sinterizadas 5 μ m)

- Fase móvil: 1,2,4 triclorobenceno «seco» de Biosolve y no estabilizado
 - Temperatura del horno: 160°C
 - Tasa de flujo: 1 ml/ min
 - Volumen de inyección: 500 µl
- 5 • Temperatura de línea de transferencia: 160°C.

Espectrómetro FTIR (Nicolet Protégé 460)

Celda de flujo comercializada por PL Laboratories y colocada dentro del espectrómetro Nicolet:

- Volumen de celda de flujo: 70 µl
 - Camino de celda de flujo: 1 mm
- 10 • Ventana de celda de flujo: fluoruro de calcio
- Detector FTIR: InSb enfriado con nitrógeno líquido
 - Número de barridos: 16
 - Resolución: 4 cm⁻¹
 - Rango espectral: 3000 a 2700 cm⁻¹

15 Software

Espectros de adquisición de software: OMNIC (versión 6.0) de explotación de software Thermo-Nicolet: CIRRUS de Polymer Laboratories (Cirrus GPC/multidetector 2001-2003).

Calibración

20 Se determinaron los pesos moleculares aparentes, y los promedios y distribución asociados, no corregidos para ramificación de cadena larga, mediante cromatografía de permeación en gel usando un PL210, con 2 PL mixtas B y un detector FTIR (InSb). El solvente usado fue 1,2,4 triclorobenceno a 160°C, el cual es estabilizado con BHT, con concentración de 0.2 g/litro y filtrado con un filtro de plata de 0.45 µm Osmonies Inc. Se prepararon soluciones de polímero con concentración de 2.0 g/litro a 160°C por una a cuatro horas con agitación sólo en los últimos 30 minutos. Se ajustó el volumen nominal de inyección a 500 µl y la tasa nominal de flujo fue 1 ml/min.

25 Se construyó una calibración relativa usando 10 estándares de poliestireno lineal de peso molecular estrecho:

Estándar de poliestireno	Peso molecular
1	7 500 000
2	2 560 000
3	841 700
30 4	280 500
5	143 400

	Estándar de poliestireno	Peso molecular
	6	63 350
	7	31 420
	8	9 920
5	9	2 930
	10	580

Se registró el volumen de elución V para cada estándar de PS. El peso molecular PS fue entonces convertido a

PE equivalente usando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps}=1.21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps}=0.707$, $k_{pe}= 3.92 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe}=0.725$. La curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ fue entonces ajustada con una ecuación lineal de primer orden.

10 Calibración IR para ramificación de cadena corta (SCB)

El modelo quimiométrico empleado en Polymer Laboratories Softwares (por ejemplo CIRRUS, GPC/Multidetector) involucró la calibración del detector FTIR usando estándares, incluyendo los siguientes:

	Estándar	CH ₃ /1000 C
	CF24-7	15.4
15	CF24-10	11.1
	CF 25-24	9.4
	CF25-1	1.3
	CF25-3	2.7
	CF25-5	3.7
20	CF25-6	4.2

Con objeto de caracterizar el grado en el cual el comonomero está concentrado en la parte de alto peso molecular del polímero, se usaron los datos de GPC/FTIR para calcular un parámetro denominado factor de repartición de comonomero, C_{pf} .

(b) Factor de repartición de comonomero (C_{pf})

25 El factor de repartición de comonomero (C_{pf}) es calculado a partir de los datos de GPC/FTIR, como se describió previamente en WO 97/44371, lo cual es incorporado aquí como referencia. Él caracteriza la relación del contenido promedio de comonomero de las fracciones de alto peso molecular al contenido promedio de comonomero de las fracciones de bajo peso molecular. Peso molecular alto y bajo se definen según estén por encima o por debajo de la mediana de peso molecular respectivamente, esto es, la distribución del peso es dividida en dos partes de igual peso. A partir de la siguiente ecuación se calcula C_{pf} :

$$C_{pf} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n w_i c_i}{\sum_{i=1}^n w_i}}{\frac{\sum_{j=1}^m w_j c_j}{\sum_{j=1}^m w_j}}$$

- 5 donde c_i es el contenido en fracción molar de comonomero y w_i es la fracción de peso normalizada determinada mediante GPC/FTIR para los n puntos de datos FTIR por encima de la mediana de peso molecular. c_j es el contenido en fracción molar de comonomero y w_j es la fracción de peso normalizada determinada mediante GPC/FTIR para los m puntos de datos FTIR por debajo de la mediana de peso molecular. Sólo aquellas fracciones en peso, w_i o w_j que tienen asociados valores de contenido de comonomero en fracción molar son usadas para calcular C_{pf} . Para un cálculo válido, se requiere que n y m sean mayores o iguales a 3. No se incluyen en el cálculo los datos FTIR correspondientes a fracciones de peso molecular por debajo de 5,000 debido a las incertidumbres presentes en tales datos.

Características de la película

- 10 Se prepararon películas sopladas con un espesor de 25 μm a partir de los polímeros preparados en los Ejemplos 4 y 6. En la Tabla 4 abajo se dan los detalles de las condiciones de extrusión y propiedades mecánicas y ópticas de las películas.

Tabla 4

Polímero	Ejemplo 4	Ejemplo 6
Parámetros de extrusión		
Presión de fusión (bar)	257	224
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	216	217
Carga del motor (A)	82	72
Velocidad del tornillo (rpm)	59	62
Temperatura del aire ($^{\circ}\text{C}$)	23	23
Descarga (kg/h)	50	50
Propiedades mecánicas		
Impacto por caída de dardo (cabeza de dardo) g	1265	2030
Fuerza al rasgado Elmendorf (g/25 μm)	MD	227
	TD	518
Fuerza de tensión a la salida (MPa)	MD	11.6
Fuerza de tensión en la ruptura (MPa)	MD	66
Elongación en la ruptura (MPa)	MD	591
Módulo secante 1% (MPa)	MD	194
Propiedades ópticas		
Nubosidad (%)	15.1	20.3
Brillo 45 $^{\circ}$ (%)	43.5	32.8

- 15 Extrusor y características de extrusión

Extrusor:

ES 2 548 279 T3

CMG (Costruzione Meccaniche Gallia) 1200 TSA

Diámetro del tornillo	55 mm
Relación L/D del tornillo	30
Diámetro/brecha del dado	150/2.2 mm
Paquete de malla	plano

5

Extrusión:

Perfil de temperatura:

Tornillo	200/210/210/210/210°C
Dado	210/210/220/225°C
Descarga	50 kg/h
Velocidad de despegue	21 m/min
Relación de soplado	3.8:1
Altura de la línea de congelación	430 mm
Espesor de la película	25 µm

10

15 La **Fuerza de Impacto por Caída de Dardo** (DDI) fue medida por ASTM D1709-98 (método A), usando una cabeza de dardo Tufnol (Carp Brand a BS 6128) de 60 g y el diámetro de los incrementos de peso es igual al diámetro de la cabeza de dardo (38.10 mm), **neblina** por ASTM D1003, brillo (45°) por ASTM D2457, **fuerza al rasgado** (Elmendorf) por ASTM 1922, **propiedades de tensión** y **módulo secante** (1%) de acuerdo con ISO 1184.

20

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de etileno y una α -olefina donde dicho copolímero tiene

(a) una densidad D en el rango de 0.900 - 0.940 g/cm³ medida de acuerdo con ISO 1183-1 (método A), donde la muestra es preparada mediante el método divulgado en la sección de ejemplos

5 (b) un índice de fusión MI₂ (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.01 - 50 g/10 min medido de acuerdo con ISO 1133,

(c) un índice de fusión MI₂ (2.16 kg, 190°C) e índice de reología Dow (DRI) determinado por el método descrito en la sección de ejemplos, que satisface la ecuación

$$[\text{DRI}/\text{MI}_2] > 2.65,$$

y

10 (d) un Impacto por Caída de Dardo (DDI), medido mediante ASTM D1709-98 (método A), en g de una película soplada que tiene un espesor de 25 μm producida a partir del copolímero que satisface la ecuación

$$\text{DDI} \geq 19000 \times \{1 - \text{Exp} [-750(D - 0.908)^2]\} \times \{\text{Exp} [(0.919 - D)/0.0045]\}$$

2. Un copolímero de etileno y una α -olefina, donde dicho copolímero tiene

(a) una densidad (D) en el rango de 0.900 - 0.940 g/cm³,

15 (b) un índice de fusión MI₂ (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.01 - 50 g/10 min,

(c) un módulo elástico de fusión G' (G' =500Pa) en el rango de 80 - 120 Pa, medido por el método descrito en la sección de ejemplos y

(d) un índice de fusión MI₂ (2.16 kg, 190°C) e Índice de Reología Dow (DRI) que satisface la ecuación

$$[\text{DRI}/\text{MI}_2] \geq 5$$

20 3. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene una densidad (D) en el rango de 0.910 - 0.935 g/cm³ y con máxima preferencia en el rango de 0.915 - 0.933 g/cm³.

4. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un índice de fusión MI₂ (2.16 kg, 190°C) en el rango de 0.3 - 50 g/10 min y con máxima preferencia en el rango de 0.3 - 5 g/10min.

25 5. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un Índice de Reología Dow (DRI) en el rango de 1 - 15.

6. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un factor de repartición de comonomero C_{pf} \geq 1.0 medido por GPC/FTIR.

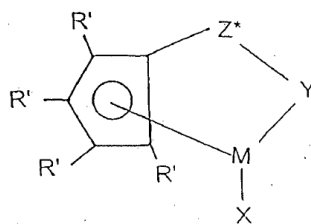
30 7. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un Impacto por Caída de Dardo (DDI) \geq 1000 g de una película soplada que tiene un espesor de 25 μm , producida a partir de dicho copolímero que tiene una densidad (D) en el rango de 0.9118 - 0.9248.

8. Un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la α -olefina tiene C4-C 12 átomos de carbono.

35 9. Un proceso para la preparación de copolímeros de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicho proceso comprende la polimerización de etileno y una α -olefina en presencia de un sistema catalizador de metaloceno, donde dicho proceso es ejecutado en la fase de pasta en un proceso de polimerización de varias etapas.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el sistema catalizador de metaloceno comprende un complejo de monociclopentadienil metaloceno.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde el complejo de monociclopentadienil metaloceno tiene la fórmula general:



en donde:-

- 5 R' es en cada caso independientemente seleccionado de entre hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halógeno, ciano, y combinaciones de ellos, donde R' tiene hasta 20 átomos que no son hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (donde R' no es hidrógeno, halógeno o ciano) forman juntos un derivado divalente de ellos conectado a posiciones adyacentes del anillo ciclopentadienilo para formar una estructura anular fusionada;
- 10 X es un grupo dieno neutro con enlace η^4 que tiene hasta 30 átomos que no son hidrógeno, el cual forma un complejo π con M;
- Y es -O-, -S-, -NR*-, -PR*-;
- M es titanio o circonio en el estado formal de oxidación + 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* es en cada caso independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de entre hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de ellos, donde dicho R* tiene hasta 10 átomos que no son 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 anular.
- 20 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde el número de reactores es dos.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 en donde los reactores son reactores de circuito.